



(51) 国際特許分類6 C08L 101/02, C08K 5/00, C09D 201/02, C09K 3/18, C08F 220/22, 220/26, 220/36	A1	(11) 国際公開番号 WO98/33854 (43) 国際公開日 1998年8月6日(06.08.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/00334 (22) 国際出願日 1998年1月28日(28.01.98) (30) 優先権データ 特願平9/16533 1997年1月30日(30.01.97) JP 特願平9/170023 1997年6月26日(26.06.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES LTD.)(JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 山名雅之(YAMANA, Masayuki)(JP/JP] 山本育男(YAMAMOTO, Ikuo)(JP/JP] 柏木正人(KASHIWAGI, Masato)(JP/JP] 久保田浩治(KUBOTA, Koji)(JP/JP] 〒566 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP)		(74) 代理人 弁理士 青山 葆, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP) (81) 指定国 CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: NEW COMPOSITION AND TREATING AGENT (54) 発明の名称 新規組成物および処理剤 (57) Abstract A composition comprising (A) a copolymer comprising (I) constituent units derived from a monomer having a fluoroalkyl group and a carbon-to-carbon double bond, (II) optional constituent units derived from a fluorine-free monomer having at least two urethane or urea bonds and a carbon-to-carbon double bond, (III) optional constituent units derived from a monomer having a glass transition temperature (T _g) of not higher than 50 °C, (IV) optional constituent units derived from a monomer having a hydrophilic group and a carbon-to-carbon double bond, and (V) optional constituent units derived from a monomer having a chlorine atom and a carbon-to-carbon double bond, and (B) a film-forming assistant. The composition is capable of imparting high water-repellent and oil-repellent properties after drying at room temperature (0 to 30 °C) without necessitating the heat treatment step.		

(A) (I) フルオロアルキル基を有しかつ炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、(II) 必要により存在する、フッ素原子を含まず、ウレタンまたはウレア結合を2つ以上有し、かつ炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、(III) 必要により存在する、50℃以下のガラス転移温度(T_g)を有する単量体から誘導された構成単位、(IV) 必要により存在する、親水基を有し、炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、(V) 必要により存在する、塩素原子を有し、炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位を有する共重合体、ならびに(B) 造膜助剤からなる組成物は、熱処理工程を必要とすることなく、室温(0~30℃)の乾燥で高度な撥水撥油性を付与する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AT	オーストリア	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	TD	チャド
AZ	アゼルバイジャン	GE	ジョージア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BB	バハマ	GH	ガーナ	MD	マルダニア	TJ	タジキスタン
BE	ベルギー	GM	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BF	ブルキナファソ	GN	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア共和国	TR	トルコ
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	UA	ウクライナ
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	US	米国
CA	カナダ	ID	インドネシア	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CC	中央アフリカ共和国	IE	アイルランド	NE	ニジェール	VN	ベトナム
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NN	ノルウェー	YU	ユーゴスラヴィア
CH	スイス	IT	イタリア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CI	コートジボワール	JP	日本	PL	ポーランド		
CM	カメルーン	KE	ケニア	PT	ポルトガル		
CN	中国	KR	韓国	RU	ロシア		
CO	コロンビア	KZ	カザフスタン	SS	スウェーデン		
CY	キプロス	LC	セント・ルシア	DE	ドイツ		
CZ	チェコ	LI	リヒテンシュタイン	EG	エジプト		
DE	ドイツ	LR	リベリア	GK	ギリシャ		
DK	デンマーク	LS	レソト	SK	スロバキア		
EE	エストニア			SL	スロベニア		

明細書

新規組成物および処理剤

発明の分野

本発明は、新規組成物、撥水撥油剤、および撥水撥油剤物品に関する。

関連技術

従来の撥水撥油剤は高度な撥水撥油性を付与する為、100℃以上の熱処理を必須工程とするものであったが、撥水撥油剤の加工性を改善する為、種々の撥水撥油剤が提案されている。

特公昭63-67511号公報はブロック化されたフルオロアルキル基を有する枝セグメントとジエン系共重合体からなる幹セグメントが結合してなるポリマーについて、また、特開昭58-71977号公報はフルオロアルキル基を有する単量体と架橋性単量体を必須成分とする共重合体について、低い温度での熱処理工程で高度の撥水撥油性を付与する撥水撥油剤であると開示しているが、いずれも室温で乾燥した場合、撥水撥油性は不十分である。

また、USP5350795はフルオロアクリレート／ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート／ポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート共重合体とRf含有ポリアルコキシポリウレタンからなる組成物について、室温で乾燥した場合、高度の撥水撥油性を付与する撥水撥油剤であると開示しているが、撥水性が不十分である。

従来の撥水撥油剤は高度な撥水撥油性を付与する為、熱処理を必須工程とするものであり、熱処理無しでは十分な撥水撥油性を付与することはできなかった。

発明の要旨

本発明の1つの目的は、熱処理工程を必要とすることなく、室温（0～30℃）で乾燥するだけで高度な撥水撥油性を付与する組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、該組成物から成る撥水撥油物品を提供することにある。

本発明は、（A）（1）撥水撥油性を付与する構成単位、
（2）造膜助剤との相溶性を付与する構成単位、
（3）必要により存在する、重合体のガラス転移温度を低下させる構成単位、
（4）必要により存在する、基材との親和性を付与する構成単位
を含有する2元以上の共重合体、
（B）共重合体を溶解もしくは膨潤させる有機溶剤である造膜助剤
からなる組成物を提供する。

発明の詳細な説明

撥水撥油性を付与する構成単位（1）は、（I）ウレタンまたはウレア結合を要すれば有していてもよく、フルオロアルキル基を有しかつ炭素－炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位であってよい。

造膜助剤との相溶性を付与する構成単位（2）は、（II）フッ素原子を含まず、ウレタンまたはウレア結合を有し、かつ炭素－炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、または（III）その単独重合体が50℃以下のガラス転移温度（T_g）を有し、炭素－炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位であってよい。

重合体のガラス転移温度を低下させる構成単位（3）は、（III）その単独重合体が50℃以下のガラス転移温度（T_g）を有し、炭素－炭素二

重結合を有する単量体から誘導された構成単位であってよい。

基材との親和性を付与する構成単位(4)は、(IV)親水基を有し、炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、または(V)塩素原子を有し、炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位であってよい。

本発明は、

(A) (I)ウレタンまたはウレア結合を要すれば有していてもよく、フルオロアルキル基を有しかつ炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、

(II)必要により存在する、フッ素原子を含まず、ウレタンまたはウレア結合を有し、かつ炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、

(III)必要により存在する、その単独重合体が50℃以下のガラス転移温度(T_g)を有し、炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、

(IV)必要により存在する、親水基を有し、炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、

(V)必要により存在する、塩素原子を有し、炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位
を有する共重合体、

(B)共重合体を溶解もしくは膨潤させる有機溶剤である造膜助剤からなる組成物であって、

共重合体(A)において、構成単位(II)および構成単位(III)の少なくとも一方が必須成分である組成物を提供する。

本発明の組成物は、処理剤、特に撥水撥油剤として好適である。

共重合体 (A) において、構成単位 (I) が必須の成分である。構成単位 (II)、(III)、構成単位 (IV) と構成単位 (V) は存在しなくてもよい任意構成単位である。ただし、構成単位 (II) および構成単位 (III) の少なくとも一方は、必須成分である。

本発明の組成物における共重合体 (A) は、例えば

- (a) 構成単位 (I) および (II) を有する共重合体
 - (b) 構成単位 (I) および (III) を有する共重合体
 - (c) 構成単位 (I)、(II) および (III) を有する共重合体
 - (d) 構成単位 (I)、(II) ならびに (IV) および／または (V) を有する共重合体、
 - (e) 構成単位 (I)、(III) ならびに (IV) および／または (V) を有する共重合体、
 - (f) 構成単位 (I)、(II)、(III) ならびに (IV) および／または (V) を有する共重合体
- であってよい。

本発明は、構成単位 (I)、構成単位 (II) および構成単位 (III) を必須成分とし、構成単位 (IV) および構成単位 (V) を任意成分とする共重合体を提供する。

構成単位 (I) において、フルオロアルキル基は、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。

構成単位 (I) はフルオロアルキル基を含有する (メタ) アクリル酸エステルから誘導された構成単位であることが好ましい。構成単位 (I) を形成する単量体は、一般式：



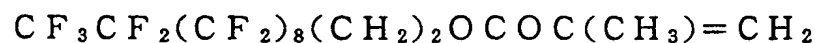
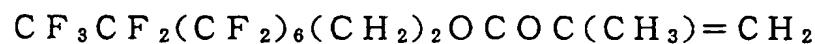
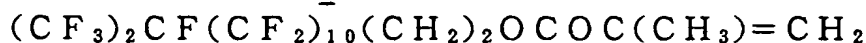
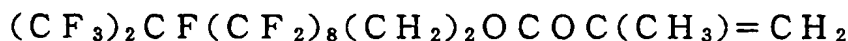
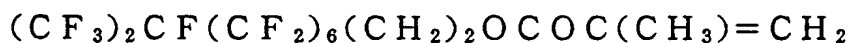
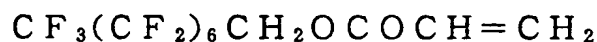
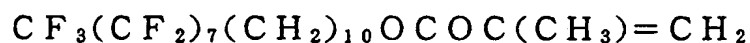
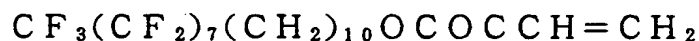
[式中、Rfは3～20個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のフルオ

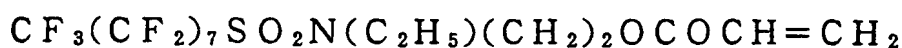
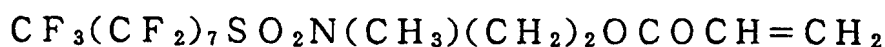
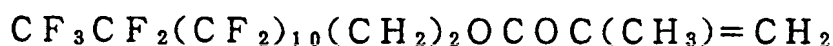
ロアルキル基、

R^1 は1～20個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のアルキレン基、
 $-SO_2N(R^3)R^4-$ 基または $-CH_2CH(OR^5)CH_2-$ 基(但し、 R^3 は
 1～10個の炭素原子をもつアルキル基、 R^4 は1～10個の炭素原子を
 もつ直鎖状または分岐状のアルキレン基、 R^5 は水素原子または1～10
 個の炭素原子をもつアシル基である。)、
 R^2 は水素原子またはメチル基である。]

で示されるものであることが好ましい。

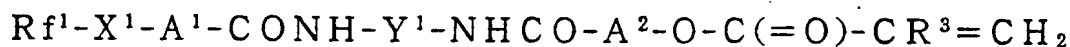
フルオロアルキル基を有する単量体(I)の例としては、以下のものが
 挙げられる。





で示されるが、これらに限定されるものではない。

ウレタンまたはウレア結合およびフルオロアルキル基を有する単量体 (I) は、一般式：



[式中、 Rf^1 は炭素数4～16個のフルオロアルキル基であり、 X^1 は $-\text{R}^1-$ 、 $-\text{CON}(\text{R}^2)-\text{Q}^1-$ 、または $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^2)-\text{Q}^1-$ であり、 R^1 はアルキレン基、 R^2 は水素原子、または低級アルキル基、 Q^1 はアルキレン基であり、

A^1 は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、または $-\text{N}(\text{R}^2)-$ であり、 R^2 は水素原子または低級アルキル基であり、

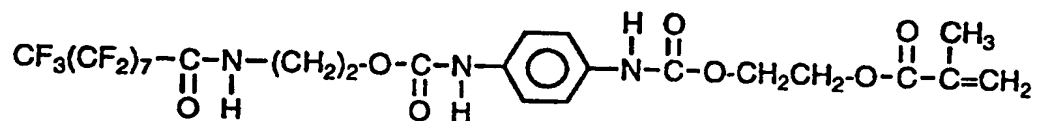
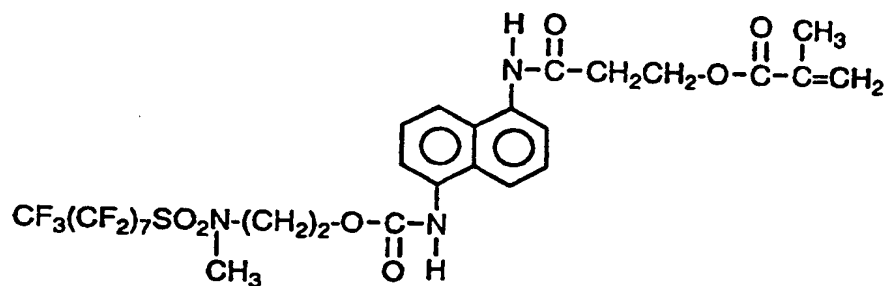
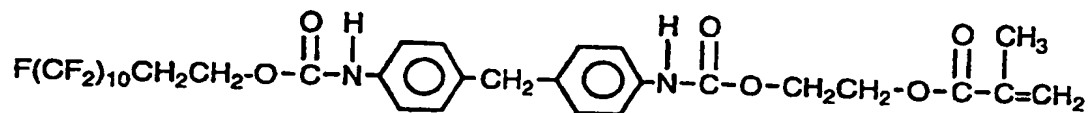
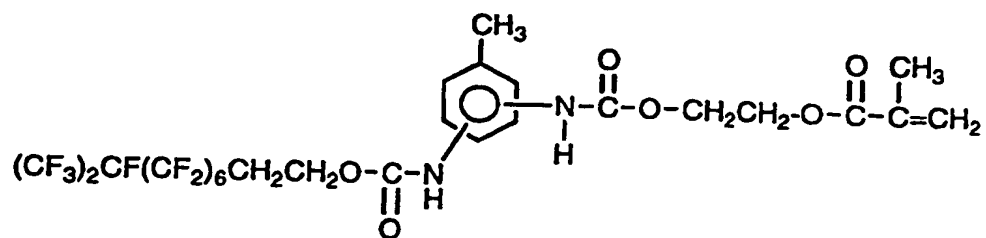
Y^1 は芳香族または脂環族ジイソシアナートからイソシアナートを除いた残基であり、

A^2 は2～9個の炭素原子を有しかつ1つ以上の酸素原子を含むことができる2価の有機基であり、

R^3 は水素原子またはメチル基を表す。]

で示されるものであってよい。

ウレタンまたはウレア結合およびフルオロアルキル基を有する単量体 (I) の具体例は、次のとおりである。



ウレタンまたはウレア結合を有し、フルオロアルキル基を有する構成単位(I)を形成する単量体は、

(I-a) 少なくとも2つのイソシアネート基を有する化合物、

(I-b) 1つの炭素-炭素二重結合および少なくとも1つのヒドロキシル基またはアミノ基を有する化合物、

(I-c) フルオロアルキル基を有しかつ1つのヒドロキシル基またはアミノ基を有する化合物

を反応させることによって得られる単量体、あるいは、

イソシアネート基を1つ有し、炭素-炭素二重結合を少なくとも1つ有する化合物と化合物(I-c)とを反応させることによって得られる単量体であってよい。

フッ素原子を含まず、ウレタンまたはウレア結合を有しかつ炭素-炭素二重結合を有する単量体(II)は、

(II-a) 少なくとも2つのイソシアネート基を有する化合物、および

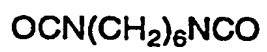
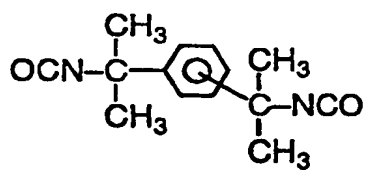
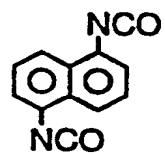
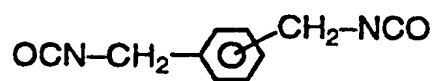
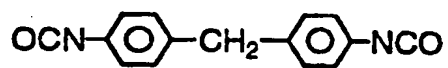
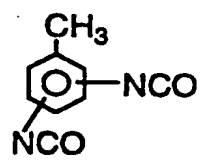
(II-b) 1つの炭素-炭素二重結合および少なくとも1つのヒドロキシル基またはアミノ基を有する化合物と、

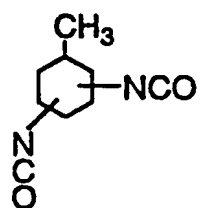
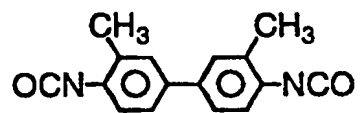
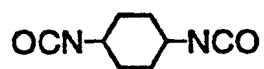
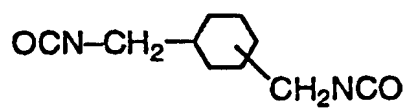
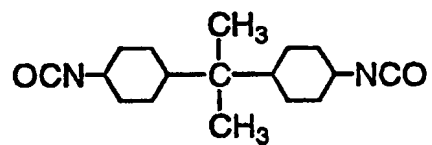
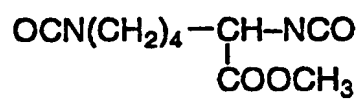
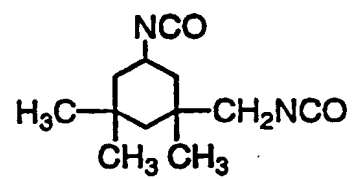
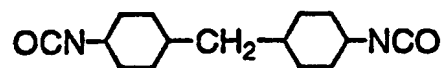
(II-c-1) 少なくとも1つのヒドロキシル基またはアミノ基を有し、かつポリオキシアルキレン鎖またはポリシロキサン鎖を有する化合物、または

(II-c-2) 少なくとも1つのヒドロキシル基またはアミノ基を有する化合物とを反応させることによって得られる単量体、あるいは、

イソシアネート基を1つ有し、炭素-炭素二重結合を少なくとも1つ有する化合物と化合物(II-c-1)または(II-c-2)とを反応させることによって得られる単量体であってよい。

化合物(II-a)の例は、以下のとおりである。

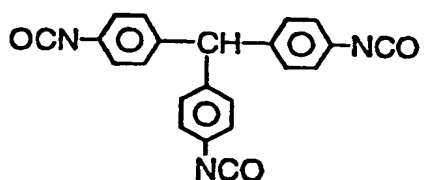
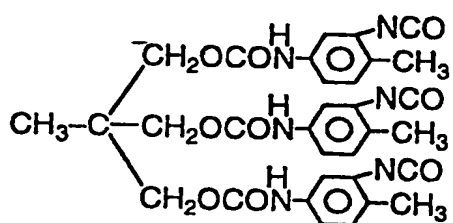
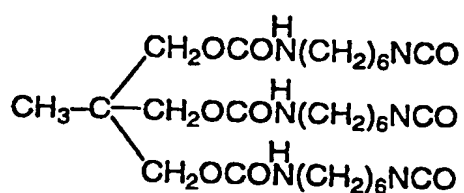
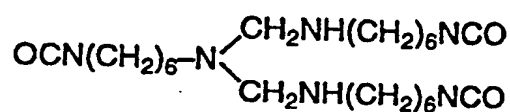
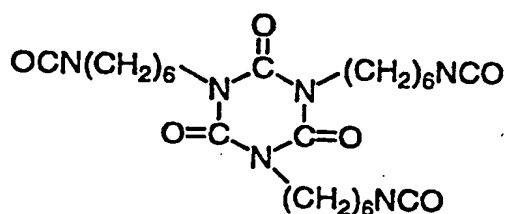


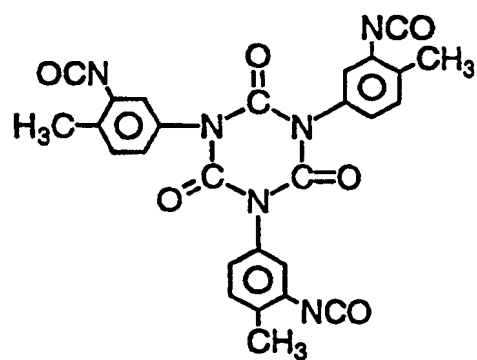
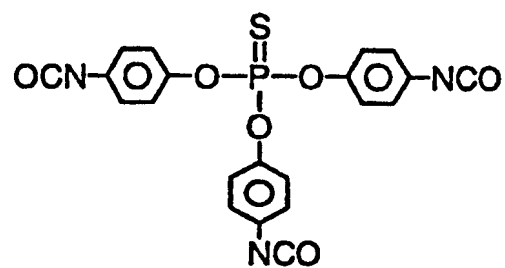


化合物(II-a)は好ましくはジイソシアネートである。しかし、トリイソシアネートおよびポリイソシアネートも反応に使用できる。

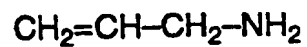
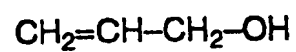
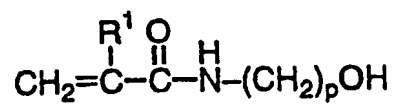
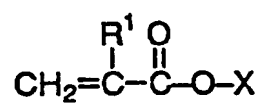
たとえば、ジイソシアネートの3量体、ポリメリックMDI（ジフェニルメタジイソシアネート）、更には、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン等の多価アルコールとジイソシアネートのアダクト体も反応に使用できる。

トリイソシアネートおよびポリイソシアネートの例は、以下のとおりである。



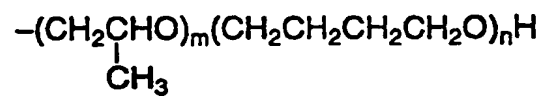
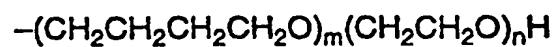
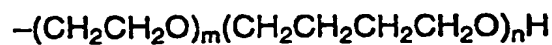
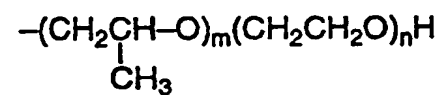
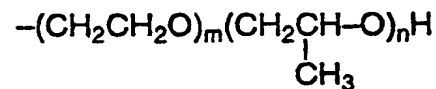
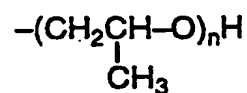
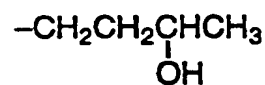
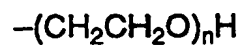
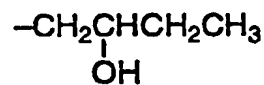
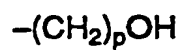
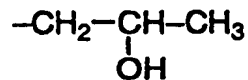


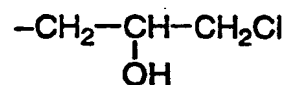
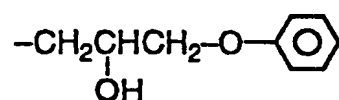
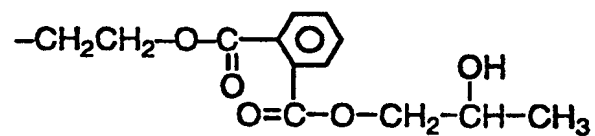
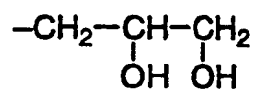
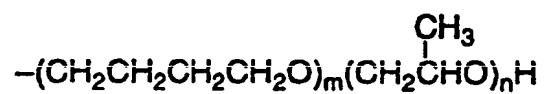
化合物 (II-b) は、例えば、式：



で示される化合物であってよい。

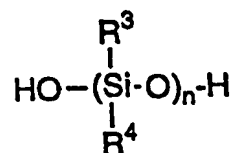
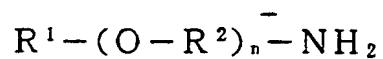
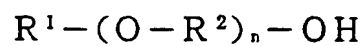
式中、 R^1 は水素原子またはメチル基、 p は1～300（例えば、1～20）の数である。 X は次の通りである。



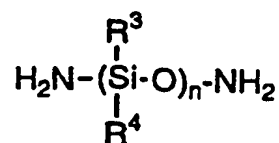


[式中、p、mおよびnは、1～300の数である。]

化合物(II-c-1)は、式：



または

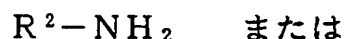
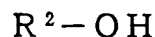


[式中、 R^1 は水素原子あるいは $\text{C}_1 \sim \text{C}_{22}$ のアルキル基を表し、後者の場合、ヘテロ原子、芳香族、脂環式化合物を含んでもよい。 R^2 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ の直鎖状あるいは分岐状のアルキレン基を示す。 R^3 、 R^4 は水素原子あるいは $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルキル基を表し、ヘテロ原子、芳香族、脂環式化合物を含んでもよく、あるいはフッ素変性、ポリエーテル変性、アルコール変性、アミノ変性、エポキシ変性、エポキシ・エーテル変性、フェノール変性、カルボキシル変性、メルカプト変性等の変性を含んでもよい。 n は1～50の整数を示す。]

で示される化合物であってよい。好ましい R^1 基、 R^3 基、 R^4 基は CH_3 であり、好ましい R^2 基は C_2H_4 、 C_3H_6 である。

化合物(II-c-1)の例は、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコールモノメチルエーテル、末端シラノール基ジメチルシリコン、末端アミノ変性ジメチルシリコンである。

化合物(II-c-2)はポリオキシアルキレン鎖およびポリシロキサン鎖の両方を有しない。化合物(II-c-2)は、式：



[式中、 R^2 および R^3 は、同一または異なって、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{22}$ のアルキル基

を表わし、ヘテロ原子、芳香族、脂環式化合物を含んでいてもよい。]

で示される化合物である。好ましい R^2 基および R^3 基は、 C_8H_{17} 、 $C_{18}H_{37}$ 、 C_4H_9 、シクロヘキシルである。

化合物(II-c-2)の例は、ブチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、ラウリルアルコール、ステアシルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキシルアルコール、2-エチルヘキシルアミン、ステアシルアミンである。

化合物(II-a)、(II-b)および(II-c-1)あるいは(II-c-2)は、(II-a)がジイソシアネートの時、(II-a) 1モルに対し、(II-b)、(II-c-1)あるいは(II-c-2)を1モル、(II-a)がトリイソシアネートの時、(II-a) 1モルに対し(II-b)を1モル、(II-c-1)あるいは(II-c-2)を2モル反応させる。

構成単位(III)を形成する単量体は、共役二重結合または1つあるいは2つの炭素-炭素二重結合を有し、ガラス転移温度(T_g)が50℃以下、例えば30℃以下、特に0℃以下の単量体であってよい。

「ガラス転移温度(T_g)が50℃以下の単量体」とは、当該単量体からなる単独重合体のガラス転移温度が50℃以下であることを意味する。 T_g はPerkin Elmer社製のDSC 7型を用いて測定されたものである。

構成単位(III)を形成する単量体は、ジエン系モノマー、(メタ)アクリル酸エステル系モノマーあるいはジ(メタ)アクリル酸エステル系モノマーであることが好ましい。

(メタ)アクリル酸エステル系モノマーは、一般式：



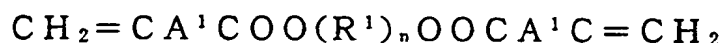
または



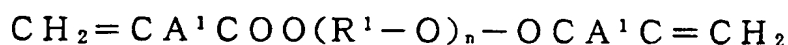
[式中、 A^1 は水素原子またはメチル基、
 A^2 は $C_1 \sim C_{30}$ の直鎖状または分岐状のアルキル基、
 R^1 は $C_1 \sim C_6$ の直鎖状または分岐状のアルキレン基、
 n は1～30の整数である。]

で示される化合物であってよい。

ジ(メタ)アクリル酸エステル系モノマーは、一般式：



または



[式中、 A^1 は水素原子またはメチル基、
 R^1 は $C_1 \sim C_6$ の直鎖状または分岐状のアルキレン基、
 n は1～30の整数である。]

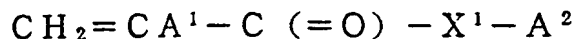
で示される化合物であってよい。

30～50℃のガラス転移温度を有するモノマーの例は、(メタ)アクリル酸エステル系モノマーの例としては、セチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、ジ(メタ)アクリル酸エステル系モノマーの例としては、ポリエチレングリコール(4)ジアクリレートである。

0～30℃のガラス転移温度を有するモノマーの例は、(メタ)アクリル酸エステル系モノマーの例としては、メチルアクリレート、 n -ブチルメタクリレート、セチルメタクリレートである。

0℃以下のガラス転移温度を有するモノマーとの例は、ジエン系としては、イソプレン、1,3-ブタジエン、(メタ)アクリル酸エステル系モノマーの例としては、エチルアクリレート、 n -ブチルアクリレート、 n -オクチルアクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、 n -ラウリル(メタ)アクリレートである。

構成単位 (I V) を形成する親水基を有し、炭素-炭素二重結合を有する単量体は、例えば、式：



[式中、 A^1 は、水素原子またはメチル基、

X^1 は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ または $-\text{NH}-$ 、

A^2 は、水素原子、親水性基、または親水性基を含有する基である。]

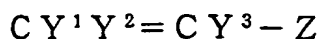
で示される化合物であってよい。

親水性基の例は、水酸基、グリシジル基、エステル基、アミン基、ウレタン基、ホスフェート基、スルフェート基などである。

構成単位 (I V) を形成する単量体の例は、グリシジルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、グリセロールモノメタクリレート、 β -アクリロイルオキシエチルヒドロジェンサクシネート、 β -メタクリロイルオキシエチルヒドロジェンフタレート、2-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、メタクリル酸ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、グルコシルエチルメタクリレート、メタクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピルメタクリレート、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレートである。

構成単位 (V) を構成する、塩素原子を有し、炭素-炭素二重結合を有

する単量体は、例えば、式：



[式中、 Y^1 および Y^2 は水素原子またはフッ素原子、 Y^3 は水素原子、フッ素原子、塩素原子またはメチル基、 Z は塩素原子または塩素原子含有基である。]

で示される化合物であってよい。

構成単位（V）を構成する塩素含有単量体の例は、塩化ビニル、塩化ビニリデン、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、モノクロトリフルオロエチレンなどである。

共重合体（A）の重量平均分子量は2000～1000000であることが好ましい。

共重合体（A）に対して、

構成単位（I）の量が40～90重量%、より好ましくは50～80重量%、

構成単位（II）の量が60重量%以下、例えば5～60重量%、より好ましくは10～50重量%、

構成単位（III）の量が60重量%以下、例えば1～60重量%、より好ましくは1～50重量%

構成単位（IV）の量が30重量%以下、より好ましくは0.1～20重量%、

構成単位（V）の量が30重量%以下、より好ましくは0.1～20重量%

であることが好ましい。

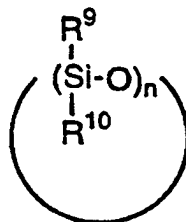
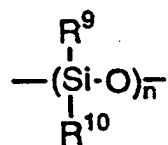
造膜助剤（B）は、共重合体（A）とともに存在することにより共重合体（A）の造膜を助けるものであり、共重合体（A）を溶解、膨潤または

軟化させるものが好ましい。

造膜助剤 (B) は、(i) $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル鎖を有するアルコール、グリコールエーテル、ケトン、エーテル、エステル、あるいは (ii) 直鎖状または環状シリコンであってよい。

造膜助剤 (B) (i) は、フッ素原子、ヘテロ原子、芳香族環、脂肪族環を含む化合物であってよい。

造膜助剤 (B) (ii) は、



[式中、 R^9 、 R^{10} は水素原子あるいは $C_1 \sim C_6$ のアルキル基を表し、ヘテロ原子、芳香族、脂環式化合物を含んでもよく、あるいはフッ素変性、ポリエーテル変性、アルコール変性、アミノ変性、エポキシ変性、エポキシ・エーテル変性、フェノール変性、カルボキシル変性、メルカプト変性等の変性を含んでもよい。 n は1～50の数を示す。]

で示される化合物であってよい。

造膜助剤（B）としては、25℃における溶解度パラメーター（s p）値が5～15、例えば、8～11の化合物が好適である。溶解度パラメーターは、Fedorsの方法（R.F. Fedors, Polym. Eng. Sci., 14(2), 147(1974)）により算出したものである。

造膜助剤の役割は、共重合体（A）を溶解、膨潤または軟化させ、少量の熱量で共重合体（A）を造膜させることにある。これにより熱処理工程を必要とすることなく、高度の撥水撥油性を付与することができる。造膜助剤は1種の化合物でもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。造膜助剤は重合溶媒と同一でもよく、異なってもよい。

造膜助剤（B）の例は、例えばエタノール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、アジピン酸ジ-n-ブチル、ブチルカルビトールアセテート、オクタメチルトリシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサンが挙げられる。

本発明の組成物は、
共重合体（A） 30～99.9重量部、特に40～95重量部、例えば50～80重量部、
造膜助剤（B） 0.1～70重量部、特に5～60重量部、例えば20～50重量部
からなっていてよい。

共重合体は、乳化重合、溶液重合または懸濁重合によって製造できる。特には、乳化重合が好ましい。

本発明の共重合体は、水性乳濁液中で製造することができる。単量体を、水、乳化剤、要すれば有機溶媒を用いて乳化重合する。造膜助剤（B）は

乳化重合前または乳化重合後のいずれで添加してもよい。これらの混合物を高圧乳化機等であらかじめ乳化させてから重合してもよい。

乳化剤としては、アニオン性、カチオン性あるいはノニオン性の各種界面活性剤を使用することができる。

アニオン界面活性剤の例は、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミン、ココイルサルコシンナトリウム、ナトリウムN-ココイルメチルタウリン、ポリオキシエチレンヤシアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ジエーテルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム、 α -オレフィンスルホン酸ナトリウム、ラウリルリン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸ナトリウム、パーフルオロアルキルカルボン酸塩(商品名ユニダインDS-101, 102(ダイキン工業(株)製))などである。

カチオン界面活性剤の例は、ジアルキル($C_{12} \sim C_{22}$)ジメチルアンモニウムクロライド、アルキル(ヤシ)ジメチルベンジルアンモニウムクロライド、オクタデシルアミン酢酸塩、テトラデシルアミン酢酸塩、牛脂アルキルプロピレンジアミン酢酸塩、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキル(牛脂)トリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキル(ヤシ)トリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ビフェニルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキル(牛脂)イミダゾリン4級塩、テトラデシルメチルベンジルアンモニウムクロライド、オクタデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライド、ポリオキシエチレンドデシルモノメチルアンモニウムクロライド、ポリオキシエチレンアルキル($C_{12} \sim C_{22}$)ベンジルアンモニウムクロライド、ポリオキシエチレンラウリルモノメチルアンモニウムクロライド、1-ヒドロキシエチル-2-アルキル(牛脂)イミダゾリン4級塩、疎水基としてシロキサン基を有するシリコン系カチオン界面活性剤、

疎水基としてフルオロアルキル基を有するフッ素系カチオン界面活性剤(商品名:ユニダインDS-202(ダイキン工業(株)製))などである。

ノニオン界面活性剤の例は、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリエーテル変性シリコンオイル(商品名:SH3746、SH3748、SH3749、SH3771(東レ・ダウコーニング・シリコン(株)製))、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物(商品名:ユニダインDS-401、DS-403(ダイキン工業(株)製)、フルオロアルキルエチレンオキシド付加物(商品名:ユニダインDS-406(ダイキン工業(株)製)、パーフルオロアルキルオリゴマー(商品名:ユニダインDS-451(ダイキン工業(株)製))などである。

乳化重合で使用する有機溶媒の例は、下記に説明する溶液重合で使用する有機溶媒と同様のものである。

本発明の共重合体は、有機溶媒中での溶液重合によって製造できる。有機溶媒の例は、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、アジピン酸ジブチル、コハク酸ジブチルなどのエステル類、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオールなどのアルコール類、パークロルエチレン、トリクレン、1,1-ジクロロ-2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパン、1,3-ジクロロ-1,2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパン、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン(HCFC-141b)などのハロゲン化炭化水素、オクタン、石油、トルエン、キシレンなどの炭化水素、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコール、トリエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコール、エチレングリコールである。

好ましい有機溶媒は、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタンなどである。

重合においては、重合を開始するために、重合開始剤、 γ -線のようない電離性放射線などを使用する。重合開始剤の例は、有機過酸化物、アゾ化合物、過硫酸塩などである。

有機過酸化物の例は、*t*-ブチルパーオキシピバレート、ベンゾイルパーオキシサイド、ラウロイルパーオキシサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキシサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートである。アゾ化合物の例は、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス(2-メチルブタンアミドオキシム)ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス(2-メチルブチ

ロニトリル)である。

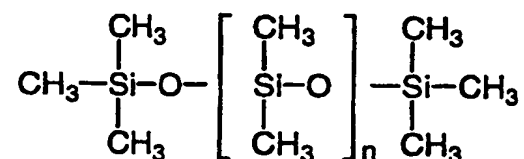
本発明の共重合体は処理剤として使用できる。処理剤は、撥水撥油剤であってよい。処理剤は共重合体および造膜助剤、要すれば重合溶媒、希釈溶媒からなる。希釈溶媒は、水、アルコール（例えば、アルカノール）、ケトン、エステル、エーテル（例えばグリコールエーテル）またはこれらの混合物であってよい。特に希釈溶媒は水が好ましい。造膜助剤と希釈溶媒と重合溶媒は異なったものであってよい。希釈溶媒と重合溶媒が異なるものである場合に、処理剤とする前に、重合溶媒を（蒸発などにより）除去してもよい。

希釈溶媒として使用するアルコールとして、炭素数1～4の低級アルカノール、たとえば、メタノール、エタノール、2-プロパノール、n-ブタノール等が挙げられる。これらの低級アルカノールの中ではエタノールおよび2-プロパノールが安全性の点から好ましい。アルカノールの炭素数が5以上では乾燥性が悪いので好ましくない。これらの低級アルカノールは、1種または2種以上を併用して使用することもできる。

イソパラフィン、n-ヘプタン、n-ヘキサン、ミネラルターペン、酢酸エチル、トルエン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンといった溶剤も危険の少ない範囲内で添加することができる。勿論、フロン141b等の代替フロンを使用しても差し支えない。又、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類も白化防止のために少量加えることも有効である。

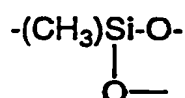
本発明の処理剤には必要により種々の添加物を配合することができる。その中でオルガノポリシロキサンは撥水性を高めることが出来るので重要である。オルガノポリシロキサンとしては、シリコーンオイルやシリコーンディスパージョンまたはそれらの混合物が使用できる。シリコーンオイ

ルは最も一般的には下記式：



で示されるジメチルポリシロキサンであって25℃に於ける粘度が0.65～30万csの範囲にあるものである。

また、主鎖に少量の下記基：



を含むものもある。

このほかにも $\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{OSi-}$ に代えて $\text{-(CH}_3\text{CH}_2\text{)}_2\text{OSi-}$ 、 $\text{-(C}_6\text{H}_5\text{)HOSi-}$ 、 $\text{-(C}_6\text{H}_5\text{)}_2\text{OSi-}$ 、 $\text{-(C}_6\text{H}_5\text{)(CH}_3\text{)OSi-}$ にしたものおよびこれらの混合物などがある。又、主鎖である Si-O-Si の末端を水酸基で置換したものもある。更には、これらの側鎖を塩素化したものや、側鎖にアミノ基、エポキシ基、ポリエーテル基、カルボキシ基、水酸基、トリフロロアルキル基、アルコールエステル基、アルキル基等を導入して変性させた各種の変性シリコンオイルがある。又、シリコンディスパーションは重合初期状態にあるシリコン樹脂やシリコンゴムを溶剤に溶解したもので、加熱すると縮合をおこして三次元網状構造の皮膜を形成するものである。本発明では以上に挙げたものに限らず各種のオルガノポリシロキサンを使用することが出来る。これらのオルガノポリシロキサンには、多くの種類の市販品がある。市販品の例としては、SH2

00、PRX413、SH8011、SD8000(東レ・ダウコーニング・シリコン社製品名)、KP-801M、KPN-3504(信越化学工業社製品名)等が例示できる。オルガノポリシロキサン配合量としては、本発明の処理剤に対する量として約0.05～約10重量%、好ましくは約0.5～5重量%程度配合されるのが望ましい。

本発明の処理剤には更に必要により、特公昭62-6163号公報や特公昭63-33797号公報に記載されているようなシミ残り防止剤、紫外線防止剤、界面活性剤、殺菌剤、防虫剤、帯電防止剤、香料等を配合することができる。又、さらに処理布を柔軟にしたり、処理布の帯電を防止したり、撥水撥油性を改良したりする目的で帯電防止剤、アミノプラスト樹脂、アクリルポリマー、天然ワックス、シリコン樹脂等を本発明の効果阻害されない程度に配合することもさしつかえない。

本発明の処理剤、特に撥水撥油剤は、乳化重合法によって調製した水性乳濁液型組成物からなっている。

本発明の撥水撥油剤は、従来既知の方法により被処理物に適用することができる。通常、該撥水撥油剤を有機溶剤または水に分散して希釈して、被処理物に対して浸漬塗布、スプレー塗布、泡塗布などのような方法により、被処理物の表面に付着させ、乾燥する方法が採られる。乾燥は室温(0～30℃)放置(天日干し、陰干し)でよく、家庭用乾燥機、アイロン、ドライヤーを用いて加熱乾燥してもよい。また、必要ならば、適当な架橋剤と共に適用し、キュアリングを行ってもよい。さらに、本発明の撥水撥油剤に加えて、防虫剤、柔軟剤、抗菌剤、難燃剤、帯電防止剤、塗料定着剤、防シワ剤などを添加して併用することも可能である。浸漬塗布の場合、浸漬液における共重合体の濃度は0.05～10重量%であってよい。スプレー塗布の場合、処理液における共重合体の濃度は0.1～5重量%で

あってよい。

撥水撥油剤は、エマルジョン、エアゾール、固体、またはペーストの形態であってよい。

撥水撥油剤は、撥水撥油剤物品において使用してよい。

撥水撥油剤物品は、例えば、(a) 撥水撥油剤のみ、(b) 撥水撥油剤および塗布器具、あるいは(c) 撥水撥油剤および撥水撥油剤を収容する容器からなってよい。

エマルジョンである撥水撥油剤を含んでなる撥水撥油剤物品は、例えば、(i) 撥水撥油剤を、その内部に充填した液体をその外部へ噴霧する機能を具備した容器の中へ、充填してなる(例えばトリガー式容器を使用した)撥水撥油剤物品、(ii) 撥水撥油剤を、その内部に充填した液体に圧力を掛けて外部へ送出する機能を具備した容器の中へ、充填してなる(例えば手動式ポンプ容器またはエアゾール式容器を使用した)撥水撥油剤物品であってよい。また、エマルジョンに起泡剤を添加して、(i) あるいは(i) に示す容器の中へ充填してなるムース形態の撥水撥油剤物品であってよい。ムース形態の撥水撥油剤とする場合、エマルジョンに添加する起泡剤の例は、従来より知られる起泡性を有する陰イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、または非イオン性界面活性剤が好ましい。

陰イオン界面活性剤としては、アルキルアリルスルホン酸ナトリウム塩、アルキル硫酸エステルナトリウム塩、アルキルスルホン酸ナトリウム塩、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム塩、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル硫酸エステルナトリウム塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルナトリウム塩、パーフルオロアルキルアミド-N-ブロピオン酸ナトリウム塩等が好ましい。

陽イオン性界面活性剤としては、アルキルアリルトリメチルアンモニウム塩酸塩、アルキルトリメチルアンモニウム塩酸塩、アルキルジメチルアミン酢酸塩等が好ましい。

両性界面活性剤としては、アルキルベタイン、アルキルイミダゾリン等が好ましい。

非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンラノリンアルコール、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ジメチルアルキルアミノオキシド、ビスヒドロキシエチルアルキルアミノオキシド、N-アルキルモルホリンオキシド、ポリオキシエチレン脂肪酸アルキロールアミド、ショ糖エステル糖が好ましい。

これらのうち、起泡剤は、起泡性測定法を J I S K-3362 にしたがって測定した場合に、起泡性界面活性剤濃度を 0.1 重量%、測定温度 30℃ で初期泡高が 30 mm 以上であるものが好ましい。

起泡性界面活性剤の量は、本発明処理剤の 100 重量部に対して、0.007～2 重量部が好ましい。

これら撥水撥油剤物品を使用し、撥水撥油剤を、被処理物に対して、噴霧、塗布又は浸漬する。塗布する場合、スポンジ、ローラー、ハケ等の塗布具を使用してよく、これら塗布具が容器に具備されていてよい。

固体またはペーストである撥水撥油剤は、被処理物に対して、塗布する。固体である撥水撥油剤を含んでなる撥水撥油剤物品は、口紅等にみられるスティックタイプの容器の中へ充填してよく、カーワックス等にみられるボックスタイプの容器の中へ充填してもよい。ペーストである撥水撥油剤

を含んでなる撥水撥油剤物品はハミガキ等にみられるチューブタイプの容器の中へ充填してよく、カーワックス等にみられるボックスタイプの容器の中へ充填してもよい。塗布はスポンジ、ローラー、ハケ等の塗布具を使用してよく、これら塗布具が容器に具備されていてよい。

本発明の撥水撥油剤はエアゾールとして使用してよい。本発明の撥水撥油剤は、原液に噴射剤を加えて容器に充填することにより容易にエアゾール化することが出来る。噴射剤としては、液化石油ガス(LPG)、プロパン、ブタン、ジメチルエーテル、炭酸ガス、窒素ガス等が使用される。必要に応じてHFC-134a、HFC-141b等の代替フロン等も用いられる。原液と噴射剤の重量比は、99.5/0.5~30/70、好ましくは99/1~50/50である。

本発明の撥水撥油剤で処理される物品は繊維製品であることが好ましい。繊維製品としては種々の例を挙げることができる。例えば、綿、麻、羊毛、絹などの動植物性天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレンなどの合成繊維、レーヨン、アセテートなどの半合成繊維、ガラス繊維、炭素繊維、アスベスト繊維などの無機繊維、あるいはこれらの混合繊維が挙げられる。

繊維製品は、繊維、布等の形態のいずれであってもよい。本発明の撥水撥油剤で処理され得る被処理物は、繊維製品の外、ガラス、紙、木、皮革、毛皮、石綿、レンガ、セメント、金属および酸化物、窯業製品（例えば、タイル）、プラスチック、塗面およびプラスター、ゴム、コルクなどを挙げることができる。

被処理物の例は、

衣料品関連では、下着、靴下、上着、ズボン、コート、レインコート、

帽子、手袋、靴、ブーツ、和服、式服、礼服、アクセサリ、ワイシャツ、ネクタイ、ベルト、スリッパ、ファスナー、ペット用衣料；

インテリア関連では、照明器具の外装、椅子、ソファ、テーブル、タンス、食器棚、壁紙、壁材、畳、床材、ふすま、障子、網戸、ガラス、カーテン、カーペット、マット、ゴミ箱；

キッチンまわり関連では、レンジフード、シンク、カウンタートップ、換気扇、テーブルクロス、三角コーナー、シンクゴミ受け、コースター、エプロン；

バス・トイレタリー関連では、バスタブ、タイル、洗面器、湯桶、便器、ペーパーホルダー、おまる；

寝具関連では、ベッド、ベッドパット、布団；

家電関連では、冷蔵庫の内・外装、洗濯機の内・外装、A V機器の外装、電話の外装、エアコンの外装、掃除機の外装；

トラベル・レジャー用品関連では、スーツケース、ランジェリーケース、洗面具ポーチ、化粧品ポーチ；

カー・バイク用品関連では、ガラス、ミラー、ランプ、シート、内張り、マット、ホイール、外装、トランク内張り、ワイパー；

スポーツ・アウトドア用品関連では、グローブ、手袋、野球グローブ、シューズ、帽子、ウェア、ヘルメット、ラケット、ゴルフクラブ、バット、スキー板、スノーボード、スケートボード、ビーチ用品、ゴーグル、テント、寝袋、シート、水着、ウエットスーツ、ボール、バック、リュック、釣り具；

その他日用雑貨として、傘、バック、財布、鍵、携帯電話の外装、時計、メガネ、サングラス、手帳、名刺、玩具、本、ゲーム機の外装、ペット用品、楽器、ベビーカー、三輪車、自転車；

公共施設関連関連では、ポスト外装、電話ボックス
などが挙げられる。

発明の好ましい態様

以下、実施例および比較例を示し、本発明を具体的に説明する。部および％は特記しない限り重量部および重量％を表わす。

なお、以下の実施例および比較例中に示す撥水性および撥油性については次の様な尺度で示してある。撥水性はJ I S L-1 0 9 2のスプレー法による撥水性No. (下記第1表参照)をもって表わす。撥油性は、下記第2表に示された試験溶液を試料布の上、1滴(径約5mm)置き、30秒間保持するか否かをもって撥油性No. として表してある(A A T C C TM 1 1 8-1 9 9 2)。なお、撥水性No. に「+」印を付したものは性能がわずかに良好なもの、「-」印を付したものは性能がわずかに劣るものを示している。

表 1

撥水性No.	状 態
1 0 0	表面に付着湿潤のないもの
9 0	表面にわずかに付着湿潤を示すもの
8 0	表面に部分的湿潤を示すもの
7 0	表面に湿潤を示すもの
5 0	表面全体に湿潤を示すもの
0	表裏面が完全に湿潤を示すもの

表 2

撥油性	試験溶液	表面張力 dyne/cm 25℃
8	n-ヘプタン	20.0
7	n-オクタン	21.3
6	n-デカン	23.5
5	n-ドデカン	25.0
4	n-テトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	n-ヘキサデカン 35 / ヌジョール 65 混合溶液	29.6
1	ヌジョール	31.2
0	1 に及ばないもの	

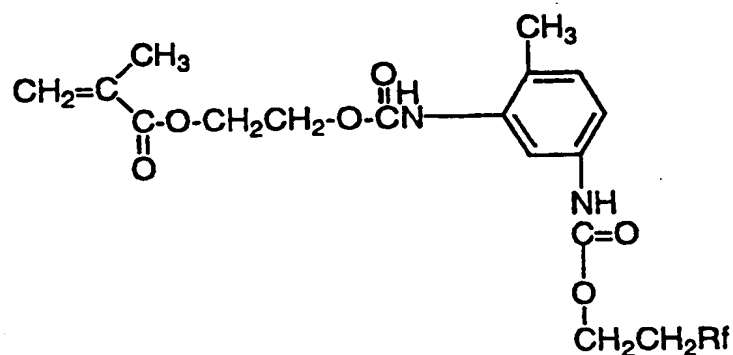
ウレタン結合を有する単量体 (I) あるいは (II) の製造を製造例 1 ~ 3 に示す。

製造例 1 (生成物 U 1 の製造)

攪拌器と温度計と還流冷却器と滴下ロートを備えたフラスコで、2, 4-トリレンジイソシアネート 34.8g をメチルイソブチルケトン (MIBK) 34.8g に溶解し、窒素パージ、攪拌をしながら 80℃ とする。80℃ となった時、ジブチルスズラウレート 2 滴を加えると同時に、パーフルオロアルキルエチルアルコール (パーフルオロアルキル基は $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n$ (n の平均値は 3.5) である。) 260g の滴下を始め、2 時間かけてゆっくりと滴下した。滴下終了後、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 260g を 2 時間かけてゆっくりと滴下した。滴下終了後さらに 80℃ のまま 2 時間攪拌を続けた。その後、減圧で MIBK を留去し、淡黄色透明の粘性液体 86.8g が得られた。IR により -NCO 基が完全に消失しているこ

とを確認し、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMRにより-OHの消失、ウレタン結合の生成および2重結合の存在の確認を行った。この生成物をU 1 とする。

生成物U 1 の化学式は次のとおりであると考えられる：

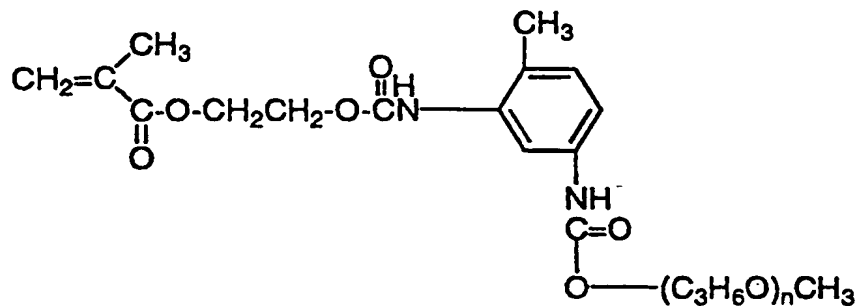


(R f はパーフルオロアルキル基である。)

製造例 2 (生成物U 2 の製造)

パーフルオロエチルアルコールをジプロピレングリコールモノメチルエーテルに替えて滴下した以外は製造例 1 と同様に反応した。この生成物をU 2 とする。

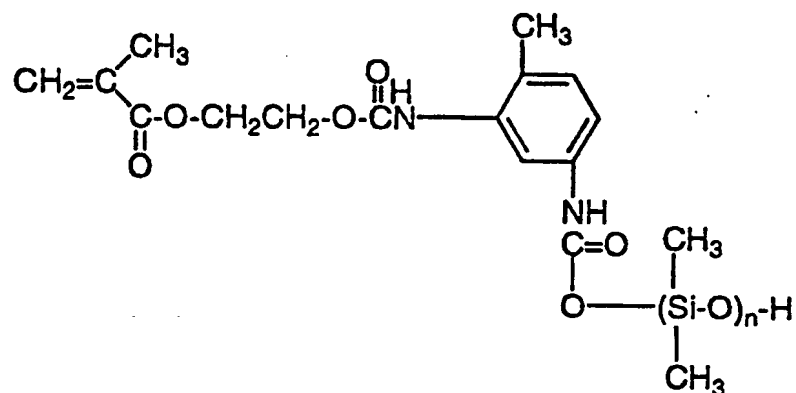
生成物U 2 の化学式は次のとおりであると考えられる：



(n の平均値は2である)

製造例3 (生成物U3の製造)

パーフルオロエチルアルコールを末端シラノール基含有ポリジメチルシロキサンに替えて滴下した以外は製造例1と同様に反応した。この生成物をU3とする。生成物U3の化学式は次のとおりであると考えられる：

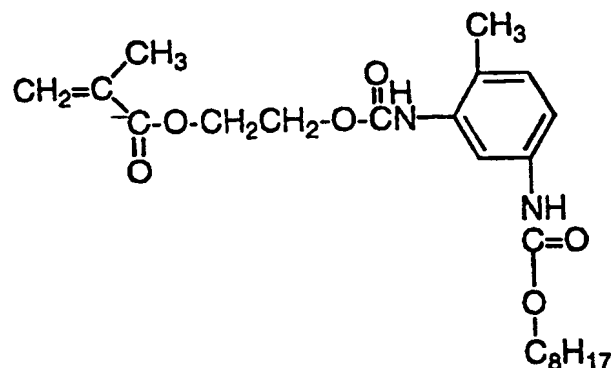


(n の平均値は10である)

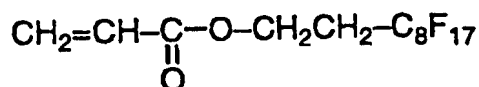
以下に示す製造例において、表3に示す単量体を使用した。

表3

単量体 a



単量体 b



製造例 4

製造例 1 で合成した U 1 (含フッ素ウレタン結合含有単量体) 35 g および表 3 に示す単量体 a (ウレタン結合含有単量体) 10 g、イソプレン 5 g、ラウリルメルカプタン 1 g、 α -オレフィンスルホン酸ナトリウム 1.5 g、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル 3.5 g、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル 10 g、イオン交換水 114 g を加えて高圧ホモジナイザーで予備乳化させた。この乳化液を攪拌器と温度計と還流冷却器を備えたフラスコに移し、60℃で窒素パージを十分行った後、過硫酸アンモニウム 0.3 g を添加し、重合を開始した。重合開始 10 時間後、U 1 が 99% 反応したことをガスクロマトグラフィーで確認し、固形分濃度 30% のエマルションを得た。

製造例 5

表 3 に示す単量体 b (含フッ素アクリレート) 35 g および製造例 2 で合成した U 2 (ウレタン結合含有単量体) 10 g、イソプレン 5 g、ラウリルメルカプタン 1 g、 α -オレフィンスルホン酸ナトリウム 1.5 g、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル 3.5 g、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル 10 g、イオン交換水 114 g を加えて高圧ホモジナイザーで予備乳化させた。この乳化液を攪拌器と温度計と還流冷却器を備えたフラスコに移し、60℃で窒素パージを十分行った後、過硫酸アンモニウム 0.3 g を添加し、重合を開始した。重合開始 10 時間後、単量体 b が 99% 反応したことをガスクロマトグラフィーで確認し、固形分濃度 30% のエマルションを得た。

製造例 6

製造例 5 で単量体 U 2 の代わりに単量体 U 3 (ウレタン結合含有単量体) を用いて製造例 5 の通りエマルション重合を行い、固形分濃度 30% のエ

マルションを得た。

比較製造例 1

表 3 に示す単量体 b (含フッ素アクリレート) 35 g およびステアリルアクリレート 15 g、ラウリルメルカプタン 1 g、 α -オレフィンスルホン酸ナトリウム 1.5 g、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル 3.5 g、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル 10 g、イオン交換水 114 g を加えて高圧ホモジナイザーで予備乳化させた。この乳化液を攪拌器と温度計と還流冷却器を備えたフラスコに移し、60℃で窒素パージを十分行った後、過硫酸アンモニウム 0.3 g を添加し、重合を開始した。重合開始 10 時間後、単量体 b が 99% 反応したことをガスクロマトグラフィーで確認し、固形分濃度 30% のエマルションを得た。

製造例 4～6 で得た撥水撥油剤組成を表 4 に示す。

表 4

製造例 No.	A		B		C	D		共重合体の 重量比率 A/B/C	対ポリマーの 重量比率 (A+B+C)/D
	構成単位 (I)	構成単位 (II)	構成単位 (III)	構成単位 (B)	構成単位 (III)	造膜助剤 (B)	造膜助剤 (B)		
4	U 1	a				ジプロピレン			
5	b	U 2	イソブレン			グリコール		70/20/10	100/20
6	b	U 3				モノメチルエーテル			
比較製造 例 1	b	スチアリル アクリレート	なし					70/30/0	100/20

実施例 1

製造例 4 ～ 6 で得た撥水撥油剤を水で固形分 3 % に希釈し、綿ブロード白布、ポリエステル／綿混紡ブロード白布、ポリエステルトロピカル白布、ナイロンタフタ白布に 100 g/m^2 となるようにこの液を均一にスプレーした。スプレーはハンドスプレーを使用した。その後、室温で 24 時間乾燥した。この処理生地について撥水撥油試験を行った。試験結果を表 5 に示す。

表 5

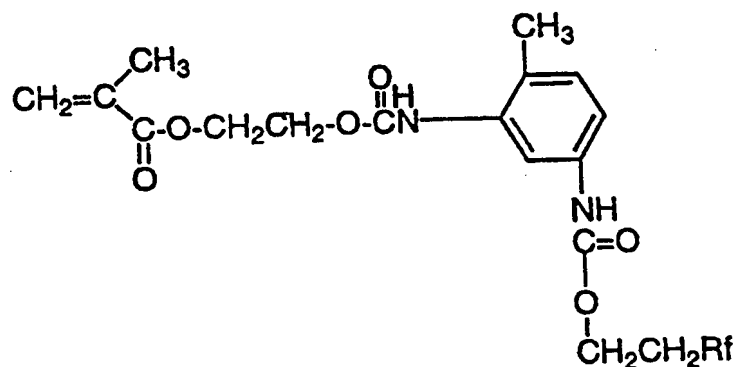
製造例No.	撥 水 性				撥 油 性			
	綿ブロード 白布	ポリエステル/ ブロード白布	ポリエステル トロピカル白布	ナイロン タフタ白布	綿ブロード 白布	ポリエステル/ ブロード白布	ポリエステル トロピカル白布	ナイロン タフタ白布
4	70 ⁺	80 ⁻	80 ⁻	70 ⁺	4	4	4	4
5	80 ⁻	80	80 ⁺	80 ⁻	4	4	4	4
6	80 ⁻	80 ⁺	80 ⁺	80 ⁻	4	4	4	4
比較 製造例 1	0	0	0	0	1	1	1	1

ウレタン結合を有する単量体 (I) あるいは (II) の製造を製造例 7 ～ 10 に示す。

製造例 7 (生成物 X 1 の製造)

攪拌器と温度計と還流冷却器と滴下ロートを備えたフラスコで 2, 4-トリレンジイソシアネート 200 g をアジピン酸ジ-n-ブチル (DBA) 441 g に溶解し、攪拌をしながら 40℃ とする。40℃ となった時、ジブチルスズラウレート 3 滴を加えると同時に、パーフルオロアルキルエチルアルコール (パーフルオロアルキル基は CF_3 , $(\text{CF}_2)_n$ (n の平均値は 7) である) 533 g の滴下を始め、2 時間掛けてゆっくりと滴下した。滴下終了後、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 149 g を 2 時間掛けてゆっくりと滴下した。滴下終了後さらに 40℃ のまま 2 時間攪拌を続け、淡黄色透明の粘性液体 1323 g を得た。IR により $-\text{NCO}$ 基が完全に消失したことを確認し、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ により $-\text{OH}$ の消失、ウレタン結合の生成および 2 重結合の存在の確認を行った。この生成物を X 1 とする。

生成物 X 1 の化学式は次の通りであると考えられる。

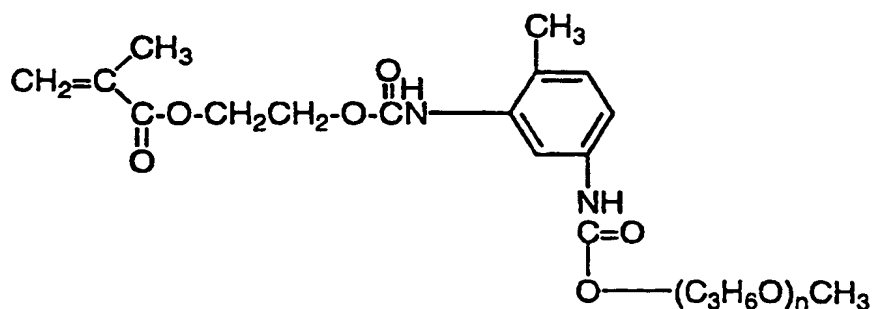


(R f はパーフルオロアルキル基である。)

製造例 8 (生成物 X 2 の製造)

攪拌器と温度計と還流冷却器と滴下ロートを備えたフラスコで 2, 4-トリレンジイソシアネート 200 g をアジピン酸ジ-n-ブチル (DBA) 260 g に溶解し、攪拌をしながら 40℃ とする。40℃ となった時、ジブチルスズラウレート 3 滴を加えると同時に、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル 170 g の滴下を始め、2 時間掛けてゆっくりと滴下した。滴下終了後、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 149 g を 2 時間掛けてゆっくりと滴下した。滴下終了後さらに 40℃ のまま 2 時間攪拌を続け、淡黄色透明の粘性液体 779 g を得た。IR により -NCO 基が完全に消失したことを確認し、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR により -OH の消失、ウレタン結合の生成および 2 重結合の存在の確認を行った。この生成物を X 2 とする。

生成物 X 2 の化学式は次の通りであると考えられる。

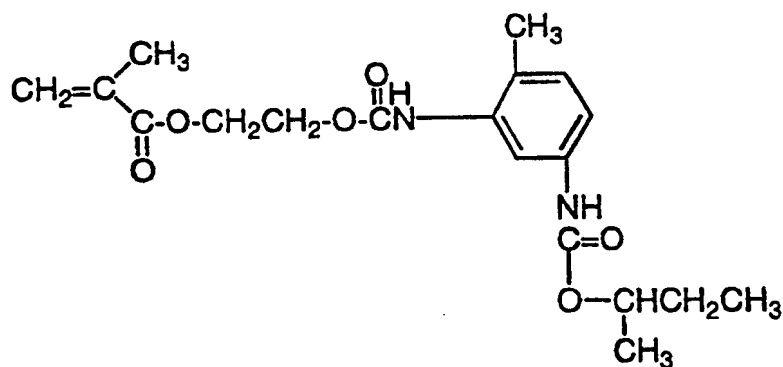


(n の平均値は2である。)

製造例9 (生成物X3の製造)

攪拌器と温度計と還流冷却器と滴下ロートを備えたフラスコで2,4-トリレンジイソシアネート200 gをアジピン酸ジ- n -ブチル (DBA) 217 gに溶解し、攪拌をしながら40℃とする。40℃となった時、ジブチルスズラウレート3滴を加えると同時に、2-ブタノール85 gの滴下を始め、2時間掛けてゆっくりと滴下した。滴下終了後、2-ヒドロキシエチルメタクリレート149 gを2時間掛けてゆっくりと滴下した。滴下終了後さらに40℃のまま2時間攪拌を続け、淡黄色透明の粘性液体651 gを得た。IRにより-NCO基が完全に消失したことを確認し、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMRにより-OHの消失、ウレタン結合の生成および2重結合の存在の確認を行った。この生成物をX3とする。

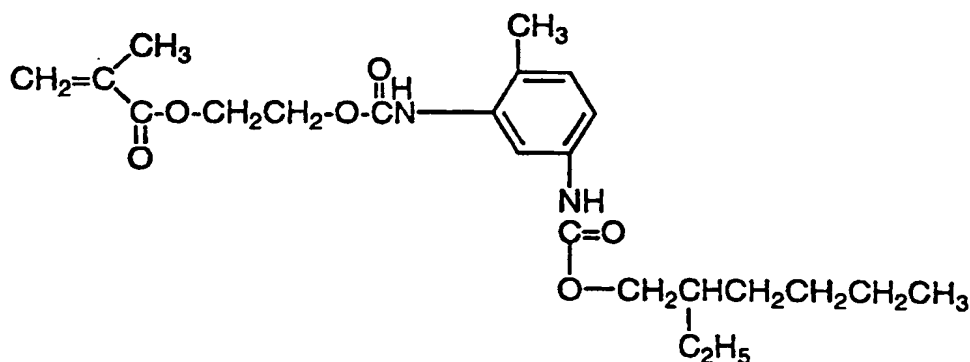
生成物X3の化学式は次の通りであると考えられる。



製造例 10 (生成物 X 4 の製造)

攪拌器と温度計と還流冷却器と滴下ロートを備えたフラスコで、2,4-トリレンジイソシアネート 200 g をアジピン酸ジ-n-ブチル (DBA) 250 g に溶解し、攪拌をしながら 40℃ とする。40℃ となった時、ジブチルスズラウレート 3 滴を加えると同時に、2-エチルヘキシルアルコール 150 g の滴下を始め、2 時間掛けてゆっくりと滴下した。滴下終了後、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 149 g を 2 時間掛けてゆっくりと滴下した。滴下終了後さらに 40℃ のまま 2 時間攪拌を続け、淡黄色透明の粘性液体 749 g を得た。IR により -NCO 基が完全に消失したことを確認し、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR により -OH の消失、ウレタン結合の生成および 2 重結合の存在の確認を行った。この生成物を X 4 とする。

生成物 X 4 の化学式は次の通りであると考えられる。



共重合体 (A) および造膜助剤 (B) を含む撥水撥油剤の製造を製造例 11～17 に示す。製造例 11～17 では特に表 6 および表 7 に示す単量体を使用した。

表 6

		製造例11	製造例12	製造例13	製造例14	製造例15
共重合体(A)	単量体(I)	X 1 (製造例 7) 単量体 b (表 3)	-	-	54%	-
	単量体(II)	X 2 (製造例 8)	-	-	-	-
		X 3 (製造例 9)	-	-	-	-
		X 4 (製造例 10)	45%	-	-	-
		単量体 a (表 3)	-	-	-	23%
	単量体(III)	ラウリルメタクリレート	-	46%	46%	23%
	単量体(IV)	グルコシルエチルメタクリレート	-	-	-	-
	単量体(V)	3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート	-	-	-	-
	ステアリルアクリレート		-	-	-	-
	アジピン酸ジ-n-ブチル		対(A)36%	対(A)23%	対(A)23%	対(A)27%
造膜助剤(B)	ブチルカルビトールセテート		対(A)41%	-	-	-
	ジブチルペンタグリコールモノメチルエーテル		対(A)41%	-	-	-

表 7

		製造例16	製造例17	製造例18	比較製造例2
共重合体(A)	単量体(I)	X 1 (製造例 7)	-	-	-
		単量体 b (表 3)	59%	59%	67%
	単量体(II)	X 2 (製造例 8)	-	-	-
		X 3 (製造例 9)	22%	-	-
		X 4 (製造例 10)	-	22%	-
	単量体(III)	ラリルメタクリレート	15%	15%	-
	単量体(IV)	グルコンルエチルメタクリレート	1%	1%	-
造膜助剤(B)	単量体(V)	3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート	3%	3%	-
	ステアラルアルクリレート		-	-	33%
	7ジピン酸ジ-n-ブチル		対(A)11%対(A)11%	対(A)11%	-
	ブチルカルビトールセテート		対(A)33%対(A)33%	対(A)33%	-
	ジプロピレングリコールモノメタクリレート		対(A)33%対(A)33%	対(A)33%	-

製造例 1 1

製造例 7 で合成した X 1 (含フッ素単量体、66.7%アジピン酸ジ-*n*-ブチル溶液) 27.3 g およびラウリルメタクリレート 6.5 g、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート 0.8 g、グルコシルエチルメタクリレート (50%水溶液) 0.3 g、ラウリルメルカプタン 1.3 g、ジ硬化牛脂アルキルジメチルアンモニウムクロライド (有効成分 75%) 0.4 g、エタノール 5 g、イオン交換水 200 g、および造膜助剤としてアジピン酸ジ-*n*-ブチル 0.1 g、ブチルカルビトールアセテート 10.6 g、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル 10.4 g を加えて高圧ホモジナイザーで予備乳化させた。この乳化液を攪拌器と温度計と還流冷却器を備えたフラスコに移し、60℃で窒素パージを十分行った後、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド 0.1 g を添加し、重合を開始した。重合開始 5 時間後、X 1 が 99% 反応したことをガスクロマトグラフィーで確認し、固形分濃度 10% のエマルションを得た。

製造例 1 2

表 3 に示す単量体 b (含フッ素単量体) 25.5 g および製造例 10 で合成した X 4 (ウレタン結合含有単量体、66.7%アジピン酸ジ-*n*-ブチル溶液) 31.5 g、ラウリルメルカプタン 2.5 g、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド (有効成分 30%) 0.4 g、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル 0.6 g、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート 0.4 g、イオン交換水 100 g、および造膜助剤としてアジピン酸ジ-*n*-ブチル 0.4 g を加えて高圧ホモジナイザーで予備乳化させた。この乳化液を攪拌器と温度計と還流冷却器を備えたフラスコに移し、60℃で窒素パージを十分行った後、2,2'-アゾビス(2-

アミノプロパン)ジヒドロクロライド0.3 gを添加し、重合を開始した。重合開始5時間後、単量体bが99%反応したことをガスクロマトグラフィーで確認し、固形分濃度30%のエマルションを得た。

製造例13

表3に示す単量体b(含フッ素単量体)25.5 gおよびラウリルメタクリレート21.9 g、ラウリルメルカプタン2.5 g、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド(有効成分30%)0.4 g、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル0.6 g、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート0.4 g、イオン交換水100 g、および造膜助剤としてアジピン酸ジ-n-ブチル10.9 gを加えて高圧ホモジナイザーで予備乳化させた。この乳化液を攪拌器と温度計と還流冷却器を備えたフラスコに移し、60℃で窒素パージを十分行った後、2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)ジヒドロクロライド0.3 gを添加し、重合を開始した。重合開始5時間後、単量体bが99%反応したことをガスクロマトグラフィーで確認し、固形分濃度30%のエマルションを得た。

製造例14

製造例7で合成したX1(含フッ素単量体、66.7%アジピン酸ジ-n-ブチル溶液)38.2 gおよびラウリルメタクリレート21.9 g、ラウリルメルカプタン2.5 g、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド(有効成分30%)0.4 g、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル0.6 g、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート0.4 g、イオン交換水100 g、および造膜助剤としてアジピン酸ジ-n-ブチル0.1 gを加えて高圧ホモジナイザーで予備乳化させた。この乳化液を攪拌器と温度計と還流冷却器を備えたフラスコに移し、60℃で窒素パージを十分行った後、2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)ジヒドロクロ

ライド0.3 gを添加し、重合を開始した。重合開始5時間後、単量体bが99%反応したことをガスクロマトグラフィーで確認し、固形分濃度30%のエマルションを得た。

製造例15

表3に示す単量体b（含フッ素単量体）25.5 gおよび表3に示す単量体a（ウレタン結合含有単量体）11.0 gおよびラウリルメタクリレート11.0 g、ラウリルメルカプタン2.5 g、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド（有効成分30%）0.4 g、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル0.6 g、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート0.4 g、イオン交換水110.9 gを加えて高圧ホモジナイザーで予備乳化させた。この乳化液を攪拌器と温度計と還流冷却器を備えたフラスコに移し、60℃で窒素パージを十分行った後、2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）ジヒドロクロライド0.3 gを添加し、重合を開始した。重合開始5時間後、単量体bが99%反応したことをガスクロマトグラフィーで確認し、固形分濃度30%のエマルションを得た。

製造例16

表3に示す単量体b（含フッ素単量体）152 gおよび製造例8で合成したX2（ウレタン結合含有単量体、66.7%アジピン酸ジ-n-ブチル溶液）85 g、ラウリルメタクリレート40 g、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート7.5 g、グルコシルエチルメタクリレート（50%水溶液）5 g、ラウリルメルカプタン12.5 g、ジ硬化牛脂アルキルジメチルアンモニウムクロライド（有効成分75%）3.5 g、イオン交換水1250 g、および造膜助剤としてアジピン酸ジ-n-ブチル1 g、ブチルカルビトールアセテート86 g、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル84.5 gを加えて高圧ホモジナイザーで予備乳化さ

せた。この乳化液を攪拌器と温度計と還流冷却器を備えたフラスコに移し、60℃で窒素パージを十分行った後、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド0.5 gを添加し、重合を開始した。重合開始5時間後、単量体bが99%反応したことをガスクロマトグラフィーで確認し、固形分濃度15%のエマルションを得た。

製造例 17

製造例8で合成したX2（ウレタン結合含有単量体、66.7%アジピン酸ジ-n-ブチル溶液）の代わりに製造例9で合成したX3（ウレタン結合含有単量体、66.7%アジピン酸ジ-n-ブチル溶液）を用いて、製造例15の通り乳化重合を行い、固形分濃度15%のエマルションを得た。

製造例 18

製造例8で合成したX2（ウレタン結合含有単量体、66.7%アジピン酸ジ-n-ブチル溶液）の代わりに製造例10で合成したX4（ウレタン結合含有単量体、66.7%アジピン酸ジ-n-ブチル溶液）を用いて製造例15の通り乳化重合を行い、固形分濃度15%のエマルションを得た。

比較製造例 2

表3に示す単量体b（含フッ素単量体）30 gおよびステアリルアクリレート15 g、ラウリルメルカプタン1 g、ジ硬化牛脂アルキルジメチルアンモニウムクロライド1.5 g、イオン交換水114 gを加えて高圧ホモジナイザーで予備乳化させた。この乳化液を攪拌器と温度計と還流冷却器を備えたフラスコに移し、60℃で窒素パージを十分行った後、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド0.3 gを添加し、重合を開始した。重合開始5時間後、単量体bが99%反応したことをガ

スクロマトグラフィーで確認し、固形分濃度30%のエマルションを得た。

製造例11～17および比較製造例2で得られた組成物（撥水撥油剤）については以下に示す評価を実施した。

実施例2

製造例11～17および比較製造例2で得られた撥水撥油剤をイオン交換水で固形分4%に希釈し、綿ブロード白布、ポリエステル／綿混紡ブロード白布、ポリエステルトロピカル白布、ナイロンタフタ白布に100g/m²となるようにこの液を均一にスプレーした。スプレーはハンドスプレー（トリガー式容器）を使用した。その後、室温で24時間乾燥した。この処理生地について撥水撥油試験を行った。試験結果を表8および表9に示した。

実施例3

製造例11～17および比較製造例2で得られた撥水撥油剤をイオン交換水で固形分4%に希釈し、エアゾール缶に充填した。更に噴射剤としてCO₂を充填し、容器を密封した。撥水撥油剤と噴射剤の重量比は50／50である。綿ブロード白布、ポリエステル／綿混紡ブロード白布、ポリエステルトロピカル白布、ナイロンタフタ白布に100g/m²となるように均一に噴霧し、その後、室温で24時間乾燥した。この処理生地について撥水撥油試験を行った。試験結果を表8および表9に示した。

実施例4

製造例11～17および比較製造例2で得られた撥水撥油剤をイオン交換水で固形分4%に希釈し、その後、得られたエマルション100%に対してアルキルトリメチルアンモニウムクロライド1%を添加した。これを噴射口に細孔ノズルを具備する容器に充填し、容器よりムース状の処理剤を噴出させた。次にムース状の処理剤を綿ブロード白布、ポリエステル／

綿混紡ブロード白布、ポリエステルトロピカル白布、ナイロンタフタ白布に付着させ、スポンジを用いて 100 g/m^2 となるように均一に塗布し、その後、室温で24時間乾燥した。この処理生地について撥水撥油試験を行った。試験結果を表8および表9に示した。

表 8

		製造例11	製造例12	製造例13	製造例14	製造例15	
実施例 2	撥水性	綿ブロード白布 ポリエステル/綿(=65/35)ブロード白布 ポリエステルロピカル白布 ナイロンタタ白布	70 70+ 80- 70+	80 80 80+ 80	70+ 70+ 80 70+	70- 70 80- 70+	70- 50+ 50+ 0
	撥油性	綿ブロード白布 ポリエステル/綿(=65/35)ブロード白布 ポリエステルロピカル白布 ナイロンタタ白布	4 4 4 4	4 4 5 6	4 4 4 4	4 4 4 4	3 2 2 1
	撥水性	綿ブロード白布 ポリエステル/綿(=65/35)ブロード白布 ポリエステルロピカル白布 ナイロンタタ白布	70 70+ 80 70+	80 80 80+ 80	70+ 70+ 80 70+	70 70 80 70+	70 50+ 50+ 0
	撥油性	綿ブロード白布 ポリエステル/綿(=65/35)ブロード白布 ポリエステルロピカル白布 ナイロンタタ白布	4 4 4 4	4 4 5 6	4 4 4 4	4 4 4 4	3 2 2 1
実施例 3	撥水性	綿ブロード白布 ポリエステル/綿(=65/35)ブロード白布 ポリエステルロピカル白布 ナイロンタタ白布	70 70+ 80 70+	80 80 80+ 80	70+ 70+ 80 70+	70 70 80 70+	70 50+ 50+ 0
	撥油性	綿ブロード白布 ポリエステル/綿(=65/35)ブロード白布 ポリエステルロピカル白布 ナイロンタタ白布	4 4 4 4	4 4 5 6	4 4 4 4	4 4 4 4	3 2 2 1
	撥水性	綿ブロード白布 ポリエステル/綿(=65/35)ブロード白布 ポリエステルロピカル白布 ナイロンタタ白布	70- 70- 70 70-	70+ 70+ 80+ 70+	70- 70- 70+ 70	70- 70- 70 70	50 50 0 0
	撥油性	綿ブロード白布 ポリエステル/綿(=65/35)ブロード白布 ポリエステルロピカル白布 ナイロンタタ白布	4 4 4 4	4 4 5 5	4 4 4 4	4 4 4 4	2 1 1 1
実施例 4	撥水性	綿ブロード白布 ポリエステル/綿(=65/35)ブロード白布 ポリエステルロピカル白布 ナイロンタタ白布	70- 70- 70 70-	70+ 70+ 80+ 70+	70- 70- 70+ 70	70- 70- 70 70	50 50 0 0
	撥油性	綿ブロード白布 ポリエステル/綿(=65/35)ブロード白布 ポリエステルロピカル白布 ナイロンタタ白布	4 4 4 4	4 4 5 5	4 4 4 4	4 4 4 4	2 1 1 1
	撥水性	綿ブロード白布 ポリエステル/綿(=65/35)ブロード白布 ポリエステルロピカル白布 ナイロンタタ白布	70- 70- 70 70-	70+ 70+ 80+ 70+	70- 70- 70+ 70	70- 70- 70 70	50 50 0 0
	撥油性	綿ブロード白布 ポリエステル/綿(=65/35)ブロード白布 ポリエステルロピカル白布 ナイロンタタ白布	4 4 4 4	4 4 5 5	4 4 4 4	4 4 4 4	2 1 1 1

表 9

		製造例16製造例17製造例18比較製造例2			
実施例 2	撥水性	綿ブロード白布 ポリエステル/綿(=65/35)ブロード白布 ポリエステルロピカ白布 ナイロンタタ白布	80+	90	90
	撥油性	綿ブロード白布 ポリエステル/綿(=65/35)ブロード白布 ポリエステルロピカ白布 ナイロンタタ白布	5 5 5 5	5 5 6 6	5 5 6 5
	撥水性	綿ブロード白布 ポリエステル/綿(=65/35)ブロード白布 ポリエステルロピカ白布 ナイロンタタ白布	80+	80+	80+
	撥油性	綿ブロード白布 ポリエステル/綿(=65/35)ブロード白布 ポリエステルロピカ白布 ナイロンタタ白布	5 5 5 5	5 5 6 6	5 5 6 5
実施例 3	撥水性	綿ブロード白布 ポリエステル/綿(=65/35)ブロード白布 ポリエステルロピカ白布 ナイロンタタ白布	80+	80+	80+
	撥油性	綿ブロード白布 ポリエステル/綿(=65/35)ブロード白布 ポリエステルロピカ白布 ナイロンタタ白布	5 5 5 5	5 5 6 6	5 5 6 5
	撥水性	綿ブロード白布 ポリエステル/綿(=65/35)ブロード白布 ポリエステルロピカ白布 ナイロンタタ白布	80	80+	80+
	撥油性	綿ブロード白布 ポリエステル/綿(=65/35)ブロード白布 ポリエステルロピカ白布 ナイロンタタ白布	4 4 5 5	5 5 5 5	5 5 5 5
実施例 4	撥水性	綿ブロード白布 ポリエステル/綿(=65/35)ブロード白布 ポリエステルロピカ白布 ナイロンタタ白布	80+	90	90
	撥油性	綿ブロード白布 ポリエステル/綿(=65/35)ブロード白布 ポリエステルロピカ白布 ナイロンタタ白布	5 5 5 5	5 5 6 6	5 5 6 5
	撥水性	綿ブロード白布 ポリエステル/綿(=65/35)ブロード白布 ポリエステルロピカ白布 ナイロンタタ白布	80	80+	80+
	撥油性	綿ブロード白布 ポリエステル/綿(=65/35)ブロード白布 ポリエステルロピカ白布 ナイロンタタ白布	4 4 5 5	5 5 5 5	5 5 5 5

発明の効果

本発明の組成物は、低温加工性、平滑な造膜性に優れている。

請 求 の 範 囲

1. (A) (1) 撥水撥油性を付与する構成単位、
(2) 造膜助剤との相溶性を付与する構成単位、
(3) 必要により存在する、重合体のガラス転移温度を低下させる構成単位、
(4) 必要により存在する、基材との親和性を付与する構成単位
を含有する2元以上の共重合体、
(B) 共重合体を溶解もしくは膨潤させる有機溶剤である造膜助剤
からなる組成物。
2. (A) (I) ウレタンまたはウレア結合を要すれば有していてもよく、フルオロアルキル基を有しかつ炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、
(II) 必要により存在する、フッ素原子を含まず、ウレタンまたはウレア結合を有し、かつ炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、
(III) 必要により存在する、その単独重合体が50℃以下のガラス転移温度(T_g)を有し、炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、
(IV) 必要により存在する、親水基を有し、炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、
(V) 必要により存在する、塩素原子を有し、炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位
を有する共重合体、
(B) 共重合体を溶解もしくは膨潤させる有機溶剤である造膜助剤

からなる組成物であって、

共重合体 (A) において、構成単位 (I I) および構成単位 (I I I) の少なくとも一方が必須成分である組成物。

3. ウレタン結合を有しない構成単位 (I) を形成する単量体は、一般式

:



[式中、 R^f は 3 ～ 20 個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、

R^1 は 1 ～ 20 個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のアルキレン基、
 $-S O_2 N (R^3) R^4 -$ 基または $-C H_2 C H (O R^5) C H_2 -$ 基 (但し、 R^3 は 1 ～ 10 個の炭素原子をもつアルキル基、 R^4 は 1 ～ 10 個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のアルキレン基、 R^5 は水素原子または 1 ～ 10 個の炭素原子をもつアシル基である。)、

R^2 は水素原子またはメチル基である。]

で示されるものである請求項 2 記載の組成物。

4. ウレタンまたはウレア結合を有し、フルオロアルキル基を有する構成単位 (I) を形成する単量体は、

(I-a) 少なくとも 2 つのイソシアネート基を有する化合物、

(I-b) 1 つの炭素-炭素二重結合および少なくとも 1 つのヒドロキシル基またはアミノ基を有する化合物、

(I-c) フルオロアルキル基を有しかつ 1 つのヒドロキシル基またはアミノ基を有する化合物

を反応させることによって得られる単量体である請求項 2 記載の組成物。

5. 構成単位 (II) を形成する単量体は、

(II-a) 少なくとも 2 つのイソシアネート基を有する化合物、および

(II-b) 1つの炭素-炭素二重結合および少なくとも1つのヒドロキシル基またはアミノ基を有する化合物と、

(II-c-1) 少なくとも1つのヒドロキシル基またはアミノ基を有し、かつポリオキシアルキレン鎖またはポリシロキサン鎖を有する化合物、または

(II-c-2) 少なくとも1つのヒドロキシル基またはアミノ基を有する化合物とを反応させることによって得られる単量体である請求項2記載の組成物。

6. 構成単位(III)を形成する単量体は、共役二重結合または1つあるいは2つの炭素-炭素二重結合を有し、その単独重合体のガラス転移温度(T_g)が50℃以下の単量体である請求項2記載の組成物。

7. 構成単位(III)が、ガラス転移温度(T_g)が30℃以下の単量体により誘導されている請求項2記載の組成物。

8. 構成単位(III)が、ガラス転移温度(T_g)が0℃以下の単量体により誘導されている請求項2記載の組成物。

9. 造膜助剤(B)の25℃における溶解度パラメーター(s_p)値が5~15である請求項1記載の組成物。

10. 造膜助剤(B)の25℃における溶解度パラメーター(s_p)値が8~11である請求項1記載の組成物。

11. 造膜助剤(B)は、アルコール、グリコールエーテル、直鎖状または環状シリコン、エステル、ジエステル、ケトン、エーテルから選ばれる1種または2種以上である請求項1に記載の組成物。

12. 造膜助剤(B)は、グリコールエーテル、エステル、ジエステルから選ばれる1種または2種以上である請求項1に記載の組成物。

13. ノニオン性、カチオン性またはアニオン性の乳化剤の存在下に、

水を主体とする媒体中に分散した水性分散液状態にある請求項 1 記載の組成物。

14. カチオン性の乳化剤の存在下に、水を主体とする媒体中に分散した水性分散液状態にある請求項 1 記載の組成物。

15. 請求項 1 ～ 14 のいずれかに記載の組成物からなる撥水撥油剤。

16. 請求項 15 記載の撥水撥油剤を被処理物に対して、噴霧、塗布又は浸漬することを特徴とする撥水撥油処理方法。

17. 請求項 1 ～ 14 のいずれかに記載の組成物を主成分としたエマルジョンの形態で存在する撥水撥油剤。

18. 請求項 17 記載の撥水撥油剤および塗布器具からなる撥水撥油剤物品。

19. 請求項 17 記載の撥水撥油剤を、その内部に充填した液体をその外部へ噴霧する機能を具備した容器の中へ、充填してなる撥水撥油剤物品。

20. 請求項 17 記載の撥水撥油剤を、その内部に充填した液体を圧力を利用して外部へ送出する機能を具備した容器の中へ、充填してなる撥水撥油剤物品。

21. 請求項 1 ～ 14 のいずれかに記載の組成物を主成分とした泡又はムース状の形態で存在する撥水撥油剤。

22. 請求項 21 記載の撥水撥油剤を、その内部に充填した液体を発泡させて外部へ送出する機能を具備した容器の中へ、充填してなる撥水撥油剤物品。

23. 請求項 18 ～ 20、22 のいずれかに記載の撥水撥油剤物品を使用し、請求項 1 ～ 14 のいずれかに記載の組成物を、被処理物に対して、噴霧、塗布又は浸漬することを特徴とする撥水撥油処理方法。

24. 請求項 23 に記載の処理方法で被処理物を処理した後、水を乾燥

させる処理方法。

25. 請求項1～14のいずれかに記載の組成物を主成分としたエアゾールの形態で存在する撥水撥油剤。

26. 請求項25記載の撥水撥油剤からなる撥水撥油剤物品。

27. 請求項25記載の撥水撥油剤を、その内部に充填した液体をその外部へ噴霧する機能を具備した容器の中へ、充填してなる撥水撥油剤物品。

28. 請求項27に記載の撥水撥油剤物品を使用し、請求項1～14のいずれかに記載の組成物を、被処理物に対して、噴霧することを特徴とする撥水撥油処理方法。

29. 請求項1～14のいずれかに記載の組成物を主成分とした固体状の形態で存在する撥水撥油剤。

30. 請求項29記載の撥水撥油剤からなる撥水撥油剤物品。

31. 請求項1～14のいずれかに記載の組成物を主成分とした練り状の形態で存在する撥水撥油剤。

32. 請求項31記載の撥水撥油剤からなる撥水撥油剤物品。

33. 請求項30又は32に記載の撥水撥油剤物品を使用し、請求項1～14のいずれかに記載の組成物を、被処理物に対して、塗布することを特徴とする撥水撥油処理方法。

34. (I) ウレタンまたはウレア結合を要すれば有していてもよく、フルオロアルキル基を有しかつ炭素－炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、

(II) フッ素原子を含まず、ウレタンまたはウレア結合を有し、かつ炭素－炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、

(III) その単独重合体が50℃以下のガラス転移温度(T_g)を有し、炭素－炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、

(I V) 必要により存在する、親水基を有し、炭素－炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、ならびに

(V) 必要により存在する、塩素原子を有し、炭素－炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位
を有する共重合体。

35. (A) (I) 一般式：



[式中、Rfは3～20個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、

R¹は1～20個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のアルキレン基、
－SO₂N(R³)R⁴－基または－CH₂CH(OR⁵)CH₂－基(但し、R³は1～10個の炭素原子をもつアルキル基、R⁴は1～10個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のアルキレン基、R⁵は水素原子または1～10個の炭素原子をもつアシル基である。)、

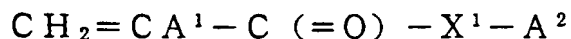
R²は水素原子またはメチル基である。]

で示される単量体から誘導された構成単位、

(II) フッ素原子を含まず、ウレタンまたはウレア結合を有し、かつ炭素－炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、

(III) その単独重合体が50℃以下のガラス転移温度(T_g)を有し、炭素－炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、

(I V) 必要により存在する、式：



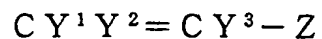
[式中、A¹は、水素原子またはメチル基、

X¹は、－O－、－CH₂－または－NH－、

A²は、水素原子、親水性基、または親水性基を含有する基である。]

で示される単量体から誘導された構成単位、ならびに

(V) 必要により存在する、式：



[式中、 Y^1 および Y^2 は水素原子またはフッ素原子、
 Y^3 は水素原子、フッ素原子、塩素原子またはメチル基、
 Z は塩素原子または塩素原子含有基である。]

で示される単量体から誘導された構成単位
を有する共重合体。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

E P



P C T

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 660607	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 98/00334	国際出願日 (日.月.年) 28.01.98	優先日 (日.月.年) 30.01.97
出願人(氏名又は名称) ダイキン工業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

2. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

3. ☐ この国際出願は、ヌクレオチド及び/又はアミノ酸配列リストを含んでおり、次の配列リストに基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願と共に提出されたもの

☐ 出願人がこの国際出願とは別に提出したもの

☐ しかし、出願時の国際出願の開示の範囲を越える事項を含まない旨を記載した書面が添付されていない

☐ この国際調査機関が書換えたもの

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 5-214197, A (大日本インキ化学工業株式会社), 24. 8月. 1993 (24. 08. 93), 特許請求の範囲, 第3頁右欄第1行-第5頁右欄第32行 (ファミリーなし)	1-35
X	J P, 6-157870, A (三菱化学株式会社), 7. 6月. 1994 (07. 06. 94), 特許請求の範囲, 請求項1 (b)成分, 第6頁, 第7頁 (ファミリーなし)	34, 35
X	J P, 4-272988, A (旭硝子株式会社), 29. 9月. 1992 (29. 09. 92), 特許請求の範囲, 第4頁左上欄第1-2行 (ファミリーなし)	1-35
X	J P, 7-118596, A (ダイキン工業株式会社), 9. 5月. 1995 (09. 09. 95), 特許請求の範囲, 請求項2 & EP, 676458, A1 & US, 5608002, A	1
P	J P, 9-87457, A (三菱化学株式会社), 31. 3月. 1997 (31. 03. 97), 特許請求の範囲, 請求項1 (ファミリーなし)	34, 35

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C08L101/02, C08K5/00, C09D201/02, C09K3/18, C08F220/22, C08F220/26, C08F220/36

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C08L101/00-101/14, C08K5/00-5/59, C09D201/00-201/10, C08F220/00-220/70, C09K3/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1997年
 日本国登録実用新案公報 1994-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 2-15695, A (ダイキン工業株式会社), 19. 1月. 1990 (19. 01. 90), 特許請求の範囲, 第4頁左下欄化学式, 第5頁左上欄第9-13行 (ファミリーな し)	1-35
X	J P, 2-214791, A (大日精化工業株式会社), 27. 8月. 1990 (27. 08. 90), 特許請求の範囲, 第2頁右下欄化学式, 第4頁右上欄第10-13行&US, 506 8295, A&EP, 383310, B1&DE, 6900857 0, C3	1-35

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 04. 98

国際調査報告の発送日

12.05.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

林 美穂

4 J

9166

電話番号 03-3581-1101 内線 3458

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference P14705-PO	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP97/00334	International filing date (day/month/year) 07 February 1997 (07.02.1997)	Priority date (day/month/year) 29 February 1996 (29.02.1996)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC H04R 9/02		
Applicant MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of <u>3</u> sheets.</p>
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>

Date of submission of the demand 16 June 1997 (16.06.1997)	Date of completion of this report 05 March 1998 (05.03.1998)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP97/00334

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-25, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 2,5-9, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. 1,3-4,10-12, filed with the letter of 19 February 1997 (19.02.1997),
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the drawings, sheets/fig 1-7, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP97/00334

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	3-9	YES
	Claims	1-2,10-12	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Concerning claim 1:

Document 3 [JP, A, 4-192800...], cited in the ISR, in fig. 1, discloses the use of a cone shaped diaphragm 51 in a speaker unit. Therefore, it would be easy for a person skilled in the art to adopt, as a diaphragm of document 1 [JP, A, 57-18200...], a cone shaped one similar to that of document 3.

Further, the effect relating to the invention of claim 1 cannot be recognized to be significant compared to the sum of the effects of documents 1 and 3, cited in the ISR.

Concerning claim 2:

Document 3, cited in the ISR, in fig. 1, discloses the use of a cone shaped diaphragm 51 in a speaker unit. Therefore, it would be easy for a person skilled in the art to adopt, as a diaphragm of document 1, a cone shaped one similar to that of document 3.

Further, the effect relating to the invention of claim 1 cannot be recognized to be significant compared to the sum of the effects of documents 1 and 3, cited in the ISR.

Concerning claim 10:

Document 4 [JP, U, 59-180594...], cited in the ISR, discloses a damper 8 having a stub-up portion. Therefore, it would be easy for a person skilled in the art to provide a damper of document 1 a stub-up portion as in a damper of document 4.

Further, the effect relating to the invention of claim 10 cannot be recognized to be significant compared to the sum of the effects of documents 1 and 4, cited in the ISR.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Note that, in case the mounting unit of a mobile part of a damper having a stub-up portion is specified to be located at the lower end of a protruding portion of a vibration system, a document [JP, 58-99993, microfilm of specification and drawings annexed to the written application of Japanese Utility Model Application No. 56-196942 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.) July 7, 1983 (07.07.83), line 17, page 3 to line 8, page 4; fig. 2] discloses that, in order to reduce the thickness of a speaker, the mounting unit of a mobile part of a damper having a stub-up portion is located at the lower end of a protruding portion of a vibration system.

Concerning claim 11:

Giving to a field section plate such a shape that it is vertically folded at a magnetic gap is a well-known technique, as disclosed in a document [JP, 58-125493, microfilm of specification and drawings annexed to the written application of Japanese Utility Model Application No. 57-23265 (Mitsubishi Electric Corp.), August 26, 1983 (26.08.83), line 15, page 4 to line 19, page 5; fig. 3], and a document [JP, U, 53-114234, microfilm of specification and drawings annexed to the written application of Japanese Utility Model Application No. 52-013531 (Laid-open No.) (Ebara Seiko K.K.), September 11, 1978 (11.09.78), line 8 to page 17, page 5; fig. 5]. Therefore, it would be easy for a person skilled in the art to give to a field section plate such a shape that it is vertically folded at a magnetic gap.

Further, the effect relating to the invention of claim 11 cannot be recognized to be significant compared to the sum of the effect of document 1 and that of the well-known technique.

Concerning claim 12:

Document 4, cited in the ISR, discloses a damper 8 having a stub-up portion. Therefore, it would be easy for a person skilled in the art to provide a damper of document 1 a stub-up portion as in a damper of document 4.

Further, the effect relating to the invention of claim 12 cannot

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP97/00334

be recognized to be significant compared to the sum of the effects of documents 1 and 4, cited in the ISR.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 660607	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP98/00334	International filing date (day/month/year) 28 January 1998 (28.01.1998)	Priority date (day/month/year) 30 January 1997 (30.01.1997)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08L 101/02, C08K 5/00, C09D 201/02, C09K 3/18, C08F 220/22, C08F 220/26, C08F 220/36		
Applicant DAIKIN INDUSTRIES LTD.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 7 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☒ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 24 August 1998 (24.08.1998)	Date of completion of this report 27 April 1999 (27.04.1999)
Name and mailing address of the IPEA/JP Japanese Patent Office, 4-3 Kasumigaseki 3-chome Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan Facsimile No.	Authorized officer Telephone No. (81-3) 3581 1101

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP98/00334

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
pages _____ 156 _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
pages _____ 3-8,12,14-33 _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____ 1,2,34,35 _____, filed with the letter of _____ 28 January 1999 (28.01.1999)
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☒ the claims, Nos. _____ 9-11,13 _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP 98/00334

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	12	YES
	Claims	1-8, 14-35	NO
Inventive step (IS)	Claims	12	YES
	Claims	1-8, 14-35	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-8, 12, 14-35	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Claims 1-8 and 14-33 are not novel when compared with Document 2 (JP, 2-214791, A (Dainishi Seika Color & Chemical Manufacturing Co., Ltd.), August 27, 1990 (27.08.90); claims, page 2, lower right column, chemical formula, page 4, upper right column, lines 10-13, lower right column, lines 6-13, page 7, embodiments 3-5) and Document 5 (JP, 4-272988, A (Asahi Glass Co., Ltd.), September 29, 1992 (29.09.92); claims, page 4, top left column, lines 1-2, page 4, embodiment 1) cited in the international search report. In Documents 2 and 5, a ketone solvent such as acetone is included when producing resins by emulsion polymerization.

Claims 34 and 35 are not novel when compared with Document 1 (JP, 2-15695, A (Daikin Industries, Ltd.), January 19, 1990 (19.01.90), claims, page 4, lower left column, chemical formula, page 4, lower right column, lines 6-7, lines 13-17, page 5, upper left column, lines 9-13) and Document 3 (JP, 5-214197, A (Dainippon Ink & Chemicals, Inc.), August, 24, 1993 (24.08.93), claims, page 3, right column, line 1 to page 5, right column, line 32, and page 5, left column, [0038]).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP98/00334

VI. Certain documents cited

1. Certain published documents (Rule 70.10)

<u>Application No. Patent No.</u>	<u>Publication date (day/month/year)</u>	<u>Filing date (day/month/year)</u>	<u>Priority date (valid claim) (day/month/year)</u>
JP, 9-87457, A [E,X]	31 March 1997 (31.03.1997)	03 August 1996 (03.08.1996)	17 July 1995 (17.07.1995)

2. Non-written disclosures (Rule 70.9)

<u>Kind of non-written disclosure</u>	<u>Date of non-written disclosure (day/month/year)</u>	<u>Date of written disclosure referring to non-written disclosure (day/month/year)</u>

THIS PAGE BLANK (USPTO)

P C T

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
〔PCT36条及びPCT規則70〕

REC'D 21 MAY 1999

WIPO PCT

出願人又は代理人 の書類記号 660607	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 98/00334	国際出願日 (日.月.年) 28.01.98	優先日 (日.月.年) 30.01.97
国際特許分類 (IPC) Int. Cl ⁸ C08L101/02, C08K5/00, C09D201/02, C09K3/18, C08F220/22, C08F220/26, C08F220/36		
出願人 (氏名又は名称) ダイキン工業株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 4 ページからなる。
- ☒ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び／又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び／又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で 7 ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
 - II ☐ 優先権
 - III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
 - IV ☐ 発明の単一性の欠如
 - V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
 - VI ☒ ある種の引用文献
 - VII ☐ 国際出願の不備
 - VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 24.08.98	国際予備審査報告を作成した日 27.04.99	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 林 美穂 電話番号 03-3581-1101 内線 3495	4 J 9166

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
PCT規則70.16, 70.17)

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書 第 1-56 ページ、 出願時に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 請求の範囲 第 3-8, 12, 14-33 項、 出願時に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
請求の範囲 第 1, 2, 34, 35 項、 28.01.99 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 図面 第 _____ ページ/図、 出願時に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 _____ ページ
☒ 請求の範囲 第 9-11, 13 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)

請求の範囲	1 2	有
請求の範囲	1-8, 14-35	無

進歩性 (IS)

請求の範囲	1 2	有
請求の範囲	1-8, 14-35	無

産業上の利用可能性 (IA)

請求の範囲	1-8, 12, 14-35	有
請求の範囲		無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

請求の範囲1-8, 14-33は、国際調査報告に引用した文献2 (JP, 2-214791, A (大日精化工業株式会社), 27. 8月. 1990 (27. 08. 90), 特許請求の範囲, 第2頁右下欄化学式, 第4頁右上欄第10-13行, 右下欄第6-13行, 第7頁実施例3-5) 及び文献5 (JP, 4-272988, A (旭硝子株式会社), 29. 9月. 1992 (29. 09. 92), 特許請求の範囲, 第4頁左上欄第1-2行, 第4頁実施例1) により、新規性を有しない。文献2及び5には、樹脂を乳化重合反応により製造する際にアセトン等のケトン系溶剤を配合している。

請求の範囲34, 35は文献1 (JP, 2-15695, A (ダイキン工業株式会社), 19. 1月. 1990 (19. 01. 90), 特許請求の範囲, 第4頁左下欄化学式, 第4頁右下欄第6-7行, 第13-17行, 第5頁左上欄第9-13行) 及び文献3 (JP, 5-214197, A (大日本インキ化学工業株式会社), 24. 8月. 1993 (24. 08. 93), 特許請求の範囲, 第3頁右欄第1行-第5頁右欄第32行, 第5頁左欄[0038]) により、新規性を有しない。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VI. ある種の引用文献

1. ある種の公表された文書 (PCT規則70.10)

出願番号 特許番号	公知日 (日. 月. 年)	出願日 (日. 月. 年)	優先日 (有効な優先権の主張) (日. 月. 年)
JP, 9-87457, A 「E. X」	31. 03. 97	03. 08. 96	17. 07. 95

2. 書面による開示以外の開示 (PCT規則70.9)

書面による開示以外の開示の種類	書面による開示以外の開示の日付 (日. 月. 年)	書面による開示以外の開示に言及している 書面の日付 (日. 月. 年)
-----------------	------------------------------	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)

請 求 の 範 囲

1. (補正後) (A) (1) 撥水撥油性を付与する構成単位、
 - (2) 造膜助剤との相溶性を付与する構成単位、
 - (3) 必要により存在する、重合体のガラス転移温度を低下させる構成単位、
 - (4) 必要により存在する、基材との親和性を付与する構成単位
- を含有する2元以上の共重合体、
- (B) 共重合体を溶解もしくは膨潤させる有機溶剤である造膜助剤からなる組成物であって、

造膜助剤 (B) の 25℃における溶解度パラメーター (s p) 値が 8 ~ 11 であり、造膜助剤 (B) が、アルコール、グリコールエーテル、直鎖状または環状シリコーン、エステル、ジエステル、ケトン、エーテルから選ばれる1種または2種以上であり、組成物が、ノニオン性、カチオン性またはアニオン性の乳化剤の存在下に、水を主体とする媒体中に分散した水性分散液状態にある組成物。

2. (補正後) (A) (I) ウレタンまたはウレア結合を要すれば有していてもよく、フルオロアルキル基を有しかつ炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、

(II) 必要により存在する、フッ素原子を含まず、ウレタンまたはウレア結合を有し、かつ炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、

(III) 必要により存在する、その単独重合体が 50℃以下のガラス転移温度 (T_g) を有し、炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、

(IV) 必要により存在する、親水基を有し、炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(V) 必要により存在する、塩素原子を有し、炭素－炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位
を有する共重合体、

(B) 共重合体を溶解もしくは膨潤させる有機溶剤である造膜助剤
からなる組成物であって、

共重合体 (A) において、構成単位 (I I) および構成単位 (I I I) の少なくとも一方が必須成分であり、

造膜助剤 (B) の 25℃における溶解度パラメーター (s p) 値が 8 ～ 11 であり、造膜助剤 (B) が、アルコール、グリコールエーテル、直鎖状または環状シリコーン、エステル、ジエステル、ケトン、エーテルから選ばれる 1 種または 2 種以上であり、組成物が、ノニオン性、カチオン性またはアニオン性の乳化剤の存在下に、水を主体とする媒体中に分散した水性分散液状態にある組成物。

3. ウレタン結合を有しない構成単位 (I) を形成する単量体は、一般式：



[式中、 R_f は 3 ～ 20 個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、

R^1 は 1 ～ 20 個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のアルキレン基、
— $SO_2N(R^3)R^4$ —基または— $CH_2CH(OR^5)CH_2$ —基(但し、 R^3 は 1 ～ 10 個の炭素原子をもつアルキル基、 R^4 は 1 ～ 10 個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のアルキレン基、 R^5 は水素原子または 1 ～ 10 個の炭素原子をもつアシル基である。)、

R^2 は水素原子またはメチル基である。]

で示されるものである請求項 2 記載の組成物。

4. ウレタンまたはウレア結合を有し、フルオロアルキル基を有する構成単位 (I) を形成する単量体は、

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- (I-a) 少なくとも2つのイソシアネート基を有する化合物、
(I-b) 1つの炭素-炭素二重結合および少なくとも1つのヒドロキシル基またはアミノ基を有する化合物、
(I-c) フルオロアルキル基を有しかつ1つのヒドロキシル基またはアミノ基を有する化合物
を反応させることによって得られる単量体である請求項2記載の組成物。

5. 構成単位(II)を形成する単量体は、

- (II-a) 少なくとも2つのイソシアネート基を有する化合物、および
(II-b) 1つの炭素-炭素二重結合および少なくとも1つのヒドロキシル基またはアミノ基を有する化合物と、
(II-c-1) 少なくとも1つのヒドロキシル基またはアミノ基を有し、かつポリオキシアルキレン鎖またはポリシロキサン鎖を有する化合物、または
(II-c-2) 少なくとも1つのヒドロキシル基またはアミノ基を有する化合物とを反応させることによって得られる単量体である請求項2記載の組成物。

6. 構成単位(III)を形成する単量体は、共役二重結合または1つあるいは2つの炭素-炭素二重結合を有し、その単独重合体のガラス転移温度(T_g)が50℃以下の単量体である請求項2記載の組成物。

7. 構成単位(III)が、ガラス転移温度(T_g)が30℃以下の単量体により誘導されている請求項2記載の組成物。

8. 構成単位(III)が、ガラス転移温度(T_g)が0℃以下の単量体により誘導されている請求項2記載の組成物。

9. (削除)

10. (削除)

11. (削除)

12. 造膜助剤(B)は、グリコールエーテル、エステル、ジエステル

THIS PAGE BLANK (USPTO)

から選ばれる 1 種または 2 種以上である請求項 1 に記載の組成物。

13. (削除)。

14. カチオン性の乳化剤の存在下に、水を主体とする媒体中に分散した水性分散液状態にある請求項 1 記載の組成物。

15. 請求項 1 ～ 14 のいずれかに記載の組成物からなる撥水撥油剤。

16. 請求項 15 記載の撥水撥油剤を被処理物に対して、噴霧、塗布又は浸漬することを特徴とする撥水撥油処理方法。

17. 請求項 1 ～ 14 のいずれかに記載の組成物を主成分としたエマルジョンの形態で存在する撥水撥油剤。

18. 請求項 17 記載の撥水撥油剤および塗布器具からなる撥水撥油剤物品。

19. 請求項 17 記載の撥水撥油剤を、その内部に充填した液体をその外部へ噴霧する機能を具備した容器の中へ、充填してなる撥水撥油剤物品。

20. 請求項 17 記載の撥水撥油剤を、その内部に充填した液体を圧力を利用して外部へ送出する機能を具備した容器の中へ、充填してなる撥水撥油剤物品。

21. 請求項 1 ～ 14 のいずれかに記載の組成物を主成分とした泡又はムース状の形態で存在する撥水撥油剤。

22. 請求項 21 記載の撥水撥油剤を、その内部に充填した液体を発泡させて外部へ送出する機能を具備した容器の中へ、充填してなる撥水撥油剤物品。

23. 請求項 18 ～ 20、22 のいずれかに記載の撥水撥油剤物品を使用し、請求項 1 ～ 14 のいずれかに記載の組成物を、被処理物に対して、噴霧、塗布又は浸漬することを特徴とする撥水撥油処理方法。

24. 請求項 23 に記載の処理方法で被処理物を処理した後、水を乾燥させる処理方法。

25. 請求項 1 ～ 14 のいずれかに記載の組成物を主成分としたエアゾ

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ールの形態で存在する撥水撥油剤。

26. 請求項25記載の撥水撥油剤からなる撥水撥油剤物品。

27. 請求項25記載の撥水撥油剤を、その内部に充填した液体をその外部へ噴霧する機能を具備した容器の中へ、充填してなる撥水撥油剤物品。

28. 請求項27に記載の撥水撥油剤物品を使用し、請求項1～14のいずれかに記載の組成物を、被処理物に対して、噴霧することを特徴とする撥水撥油処理方法。

29. 請求項1～14のいずれかに記載の組成物を主成分とした固体状の形態で存在する撥水撥油剤。

30. 請求項29記載の撥水撥油剤からなる撥水撥油剤物品。

31. 請求項1～14のいずれかに記載の組成物を主成分とした練り状の形態で存在する撥水撥油剤。

32. 請求項31記載の撥水撥油剤からなる撥水撥油剤物品。

33. 請求項30又は32に記載の撥水撥油剤物品を使用し、請求項1～14のいずれかに記載の組成物を、被処理物に対して、塗布することを特徴とする撥水撥油処理方法。

34. (補正後) (I) ウレタンまたはウレア結合を要すれば有していてもよく、フルオロアルキル基を有しかつ炭素－炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、

(II) フッ素原子を含まず、ウレタンまたはウレア結合を有し、かつ炭素－炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、

(III) その単独重合体が50℃以下のガラス転移温度(T_g)を有し、炭素－炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、

(IV) 必要により存在する、親水基を有し、炭素－炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、ならびに

(V) 必要により存在する、塩素原子を有し、炭素－炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位

THIS PAGE BLANK (USPTO)

を有する共重合体であって、

構成単位 (I V) および構成単位 (V) の少なくとも一方が必須成分である共重合体。

35. (補正後) (A) (I) 一般式:



[式中、Rfは3～20個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、

R¹は1～20個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のアルキレン基、
—SO₂N(R³)R⁴—基または—CH₂CH(OR⁵)CH₂—基(但し、R³は1～10個の炭素原子をもつアルキル基、R⁴は1～10個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のアルキレン基、R⁵は水素原子または1～10個の炭素原子をもつアシル基である。)、

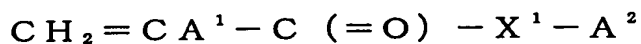
R²は水素原子またはメチル基である。]

で示される単量体から誘導された構成単位、

(II) フッ素原子を含まず、ウレタンまたはウレア結合を有し、かつ炭素—炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、

(III) その単独重合体が50℃以下のガラス転移温度(T_g)を有し、炭素—炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、

(I V) 必要により存在する、式:



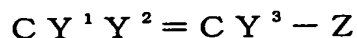
[式中、A¹は、水素原子またはメチル基、

X¹は、—O—、—CH₂—または—NH—、

A²は、水素原子、親水性基、または親水性基を含有する基である。]

で示される単量体から誘導された構成単位、ならびに

(V) 必要により存在する、式:



[式中、Y¹およびY²は水素原子またはフッ素原子、

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Y³は水素原子、フッ素原子、塩素原子またはメチル基、

Zは塩素原子または塩素原子含有基である。]

で示される単量体から誘導された構成単位

を有する共重合体であって、

構成単位 (I V) および構成単位 (V) の少なくとも一方が必須成分である共重合体。

THIS PAGE BLANK (USPTO)



P.B. 5818 - Patentlaan 2
2280 HV Rijswijk (ZH)
☎ +31 70 340 2040
TX 31651 epo nl
FAX +31 70 340 3016

Europäisches
Patentamt

Zweigstelle
in Den Haag
Recherchen-
abteilung

Europ
Patent Office

Branch at
The Hague
Search
division

Office européen
des brevets

Département à
La Haye
Division de la
recherche

HOFFMANN - EITLE
Patent- und Rechtsanwälte
Arabellastrasse 4
81925 München
ALLEMAGNE

EINGEGANGEN
29. Mai 2000
HOFFMANN · EITLE, MÜNCHEN
PATENTANWÄLTE RECHTSANWÄLTE

Datum/Date

26.05.00

Zeichen/Ref./Réf.

78 906 a/fi

Anmeldung Nr./Application No./Demande n°/Patent Nr./Patent No./Brevet n°

98901015.2

Anmelder/Applicant/Demandeur/Patentinhaber/Proprietor/Titulaire

DAIKIN INDUSTRIES, LIMITED

COMMUNICATION

The European Patent Office herewith transmits

- ☐ the European search report
- ☐ the declaration under Rule 45 EPC
- ☒ the partial European search report under Rule 45 EPC
- ☐ the supplementary European search report concerning the international application under Article 157(2) EPC relating to the above-mentioned European patent application. Copies of the documents cited in the search report are enclosed.

The following specifications given by the applicant have been approved by the Search Division :

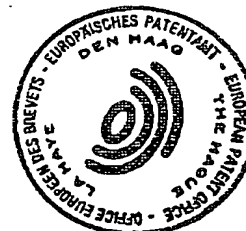
- ☒ Abstract
- ☒ Title
- ☐ Figure
- ☐ The abstract was modified by the Search Division and the definitive text is attached to this communication.
- ☐ The following figure will be published with the abstract, since the Search Division considers that it better characterises the invention than the one indicated by the applicant.

Figure:

- ☒ Additional copy(copies) of the documents cited in the European search report.

REFUND OF THE SEARCH FEE

If applicable under Article 10 Rules relating to fees, a separate communication from the Receiving Section on the refund of the search fee will be sent later.



EPO Form 1507 02.93

THIS PAGE BLANK (USPTO)



European Patent
Office

**SUPPLEMENTARY
PARTIAL EUROPEAN SEARCH REPORT**

Application Number

which under Rule 45 of the European Patent Convention shall be considered, for the purposes of subsequent proceedings, as the European search report

EP 98 90 1015

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.6)
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 16, no. 295 (C-957), 30 June 1992 (1992-06-30) & JP 04 080219 A (ASAHI GLASS), 13 March 1992 (1992-03-13) * abstract * & DATABASE WPI Week 199228 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 138009 * abstract * --- -/--	2-8, 11-20	C08L101/02 C08K5/00 C09D201/02 C09K3/18 C08F220/22 C08F220/26 C08F220/36 D06M15/285 D06M15/277
			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.6)
			C09K C08F D06M
The supplementary search report has been based on the last set of claims valid and available at the start of the search.			
INCOMPLETE SEARCH			
The Search Division considers that the present application, or some or all of its claims, does/do not comply with the EPC to such an extent that a meaningful search into the state of the art cannot be carried out, or can only be carried out partially, for the following claims:			
Claims searched completely :			
Claims searched incompletely :			
Claims not searched :			
Reason for the limitation of the search: see sheet C			
Place of search THE HAGUE		Date of completion of the search 6 April 2000	Examiner Lensen, H
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS			
X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document		T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons & : member of the same patent family, corresponding document	

2
EPO FORM 1503 03.82 (P4/C20)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(54) WATER AND OIL REPELLENT

(11) 2-214791 (A) (43) 27.8.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-33748 (22) 15.2.1989
 (71) DAINICHISEIKA COLOR & CHEM MFG CO LTD(1)
 (72) IWAO MISAIZU(3)
 (51) Int. Cl⁵. C09K3/18,D06M15/277,D06M15/356

PURPOSE: To obtain a novel water and oil repellent, consisting of a copolymer containing a perfluoroalkyl group-containing vinyl monomer, etc., as essential constituent units and capable of imparting soft hand to textile products, etc., and exhibiting durable water and oil repellent performance after washing.

CONSTITUTION: The objective water and oil repellent consisting of a copolymer containing (A) a vinyl monomer [preferred example; (meta)acrylate having a 4-20C perfluoroalkyl group] having the perfluoroalkyl group, (B) a vinyl monomer [preferred example; (meta)acrylate having organosiloxane chain with 100-100000 molecular weight] having the organosiloxane chain and (C) a vinyl monomer (preferred example; a compound, such as oxime, lactam or phenols, having 50-180°C dissociation temperature) having (blocked) isocyanate group as constituent essential units.

(54) WATER AND OIL REPELLENT

(11) 2-214792 (A) (43) 27.8.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-33749 (22) 15.2.1989
 (71) DAINICHISEIKA COLOR & CHEM MFG CO LTD(1)
 (72) IWAO MISAIZU(3)
 (51) Int. Cl⁵. C09K3/18,D06M15/277,D06M15/356

PURPOSE: To obtain a water and oil repellent, capable of imparting soft hand and simultaneously exhibiting durable water and oil repellent performance after washing by mixing a copolymer consisting of a vinyl monomer, etc., having a polyorganosiloxane chain with a water and oil repellent compound.

CONSTITUTION: The objective water and oil repellent obtained by mixing (A) a copolymer containing (i) a vinyl monomer [preferred example; (meta)acrylate having a polyorganosiloxane chain with 100-100000 molecular weight] having the polyorganosiloxane chain and (ii) a vinyl monomer (preferred example; a compound, such as oxime, lactam or phenols, having 50-180°C dissociation temperature) having (blocked) isocyanate group as constituent essential units with (B) a water and oil repellent having a perfluoroalkyl group.

(54) LATENT THERMAL ENERGY STORING AGENT COMPOSITION

(11) 2-214793 (A) (43) 27.8.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-35628 (22) 15.2.1989
 (71) ASAHI DENKA KOGYO K.K. (72) KUNIO SUGIYAMA(1)
 (51) Int. Cl⁵. C09K5/06

PURPOSE: To obtain the subject composition, containing water, potassium nitrate and sodium nitrate as essential components and having narrow coagulation and melting temperature ranges with stability and further a large latent heat quantity.

CONSTITUTION: The objective composition obtained by blending (A) water as a principal component with (B) 4-10wt.% (preferably 6-9wt.%) potassium nitrate and (C) 1-10wt.% (preferably 4-8wt.%) sodium nitrate and, as necessary, adding a defoaming agent, antifungal agent, corrosion inhibitor, glycols, etc., thereto. The above-mentioned composition is useful as a cold heat source for a prescribed temperature, such as $\leq 0^{\circ}\text{C}$, especially ice temperature or partial freezing, and the melting temperature is about -5°C .

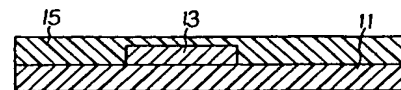
THIS PAGE BLANK (USPTO)

(54) MANUFACTURE OF FLEXIBLE PRINTED WIRING BOARD

- (11) 2-15694 (A) (43) 19.1.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-164981 (22) 4.7.1988
 (71) FUJIKURA LTD (72) KATSUNORI NITTA
 (51) Int. Cl.⁵ H05K3/28

PURPOSE: To improve a flexible printed wiring board in high temperature resistance, continual heat resistance, an electrical property and workability by a method wherein a conductor circuit is formed directly on a polyimide film to form a wiring board, and a cover coat containing polyparabanic acid and epoxy resin is formed on the side of the conductor circuit of the board.

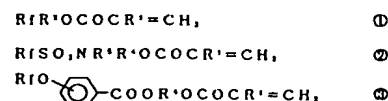
CONSTITUTION: A conductor circuit 13 is formed directly on a polyimide film 11, and then a cover coat 15 is printed on the conductor circuit formed surface with material which contains polyparabanic acid through a printing method, which is set at a low temperature. The conductor circuit is formed directly on the polyimide film through the following methods: a method where polyimide resin is applied directly on the surface of a thin conductive material such as a copper foil, which is set through heating, and a formed copper plated board is formed into a conductor circuit through a subtractive method; a method where a circuit is formed directly on a polyimide film through an additive method. By these processes, an FPC, excellent in a high temperature resistance and continual heat resistance, can be obtained. As a pasting operation of a film can be dispensed with and a cover coat is formed through a printing, so that a printed wiring board of this design is excellent in workability and productivity and consequently a FPC of high reliability can be realized.

**(54) MOISTURE RESISTANT ELECTRONIC COMPONENT**

- (11) 2-15695 (A) (43) 19.1.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-165483 (22) 1.7.1988
 (71) DAIKIN IND LTD (72) YOSHIO AMIMOTO(3)
 (51) Int. Cl.⁵ H05K3/28, H01C1/032, H01C17/02, H01G1/02, H01L23/29, H01L23/31

PURPOSE: To obtain an electronic component possessed of an excellent moisture resistant property by a method wherein the surface of the electronic component is coated with a film formed of a polymer, which contains a fluoroalkyl group or a fluoroalkenyl group and a functional group, or the polymer compounded with a functional compound or/and a crosslinking agent, and if necessary, a film formed of hydrocarbon resin is deposited thereon.

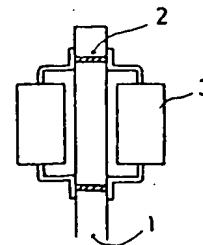
CONSTITUTION: The surface is coated with a film formed of a polymer which contains a fluoroalkyl group or a fluoroalkenyl group and a functional group. Acrylic acid ester or α -substituted acrylic acid ester, which contain a fluoroalkyl group or a fluoroalkenyl group, is used as a compound which contains a fluoroalkyl group or a fluoroalkenyl group and can be polymerized. In the concrete, for instance, compounds are represented by formulas 1-3. A function group is, for instance, as follows: a silyl group substituted with an alkoxy group, an acetoxy group, or methoxyethoxy group; an isocyanate group; a isocyanate group to which alcohol or phenol is added; hydroxyl group; a glycidyl group; or the like. In the formulas, Rf denotes a fluoroalkyl group or a fluoroalkenyl group containing 4-20 carbon atoms, and R¹ represents a hydrogen atom, a methyl group, or a trifluoromethyl group.

**(54) CONNECTING METHOD OF INTEGRATED CIRCUIT ELEMENT**

- (11) 2-15696 (A) (43) 19.1.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-165340 (22) 2.7.1988
 (71) FUJITSU LTD (72) KAZUO AZEGAMI
 (51) Int. Cl.⁵ H05K3/32, H05K1/18

PURPOSE: To dispense with a printed wiring so as to improve a wiring efficiency by a method wherein pins are inserted into through holes from both the sides of a printed board with the through-holes provided at positions corresponding to the pin positions.

CONSTITUTION: An integrated circuit element 3 is a transceiver circuit element that the position of pins on both its sides are corresponding to the function of the pins respectively. Through-holes are bored in a printed board 1 at positions corresponding to the position of the pins, and the pins of the integrated circuit element 3 can be inserted into the through-holes 2 from both the sides of the printed board 1. When the integrated circuit is packaged on the printed board 1, the positions of the pins are corresponding to the functions of the pins respectively, so that the integrated circuit 3 is put in the same state as it is connected and a signal is connected. As mentioned above, integrated circuits elements are connected with each other through the intermediary of through-holes taking advantage of a dead space on the board, whereby a printed wiring can be dispensed with and a wiring efficiency can be improved.



THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

United States Patent and Trademark
Office
(Box PCT)
Crystal Plaza 2
Washington, DC 20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year)

07 September 1998 (07.09.98)

International application No.

PCT/JP98/00334

Applicant's or agent's file reference

660607

International filing date (day/month/year)

28 January 1998 (28.01.98)

Priority date (day/month/year)

30 January 1997 (30.01.97)

Applicant

YAMANA, Masayuki et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

24 August 1998 (24.08.98)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

M. Sakai

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
DOCUMENT TRANSMITTED

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

United States Patent and Trademark
Office
(Box PCT)
Crystal Plaza 2
Washington, DC 20231
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 18 February 1999 (18.02.99)	International filing date (day/month/year) 07 February 1997 (07.02.97)
International application No. PCT/JP97/00334	
Applicant MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD. et al	

The International Bureau transmits herewith the following documents and number thereof:

_____ copy of the English translation of the international preliminary examination report (Article 36(3)(a))

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Sean Taylor
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/00334

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C08L101/02, C08K5/00, C09D201/02, C09K3/18, C08F220/22, C08F220/26, C08F220/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C08L101/00-101/14, C08K5/00-5/59, C09D201/00-201/10, C08F220/00-220/70, C09K3/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 2-15695, A (Daikin Industries, Ltd.), January 19, 1990 (19. 01. 90), Claims ; page 4, lower left column, chemical formula ; page 5, upper left column, lines 9 to 13 (Family: none)	1-35
X	JP, 2-214791, A (Dainichi Seika Colour & Chemicals Mfg. Co., Ltd.), August 27, 1990 (27. 08. 90), Claims ; page 2, lower right column, chemical formula ; page 4, upper right column, lines 10 to 13 & US, 5068295, A & EP, 383310, B1 & DE, 69008570, C3	1-35
X	JP, 5-214197, A (Dainippon Ink & Chemicals, Inc.), August 24, 1993 (24. 08. 93), Claims ; page 3, right column, line 1 to page 5, right column, line 32 (Family: none)	1-35

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
April 27, 1998 (27. 04. 98)

Date of mailing of the international search report
May 12, 1998 (12. 05. 98)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/00334

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 6-157870, A (Mitsubishi Chemical Corp.), June 7, 1994 (07. 06. 94), Claim 1 ; component (b) ; pages 6, 7 (Family: none)	34, 35
X	JP, 4-272988, A (Asahi Glass Co., Ltd.), September 29, 1992 (29. 09. 92), Claims ; page 4, upper left column, lines 1, 2 (Family: none)	1-35
X	JP, 7-118596, A (Daikin Industries, Ltd.), May 9, 1995 (09. 05. 95), Claim 2 & EP, 676458, A1 & US, 5608002, A	1
P	JP, 9-87457, A (Mitsubishi Chemical Corp.), March 31, 1997 (31. 03. 97), Claim 1 (Family: none)	34, 35

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ C08L101/02, C08K5/00, C09D201/02, C09K3/18, C08F220/22, C08F220/26, C08F220/36

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ C08L101/00-101/14, C08K5/00-5/59, C09D201/00-201/10, C08F220/00-220/70, C09K3/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1997年
 日本国登録実用新案公報 1994-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 2-15695, A (ダイキン工業株式会社), 19. 1月. 1990 (19. 01. 90), 特許請求の範囲, 第4頁左下欄化学式, 第5頁左上欄第9-13行 (ファミリーな し)	1-35
X	J P, 2-214791, A (大日精化工業株式会社), 27. 8月. 1990 (27. 08. 90), 特許請求の範囲, 第2頁右下欄化学式, 第4頁右上欄第10-13行&US, 506 8295, A&EP, 383310, B1&DE, 6900857 0, C3	1-35

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 04. 98

国際調査報告の発送日

12.05.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

林 美穂

印

4 J

9166

電話番号 03-3581-1101 内線 3458

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 5-214197, A (大日本インキ化学工業株式会社), 24. 8月. 1993 (24. 08. 93), 特許請求の範囲, 第3頁右欄第1行-第5頁右欄第32行 (ファミリーなし)	1-35
X	J P, 6-157870, A (三菱化学株式会社), 7. 6月. 1994 (07. 06. 94), 特許請求の範囲, 請求項1 (b)成分, 第6頁, 第7頁 (ファミリーなし)	34, 35
X	J P, 4-272988, A (旭硝子株式会社), 29. 9月. 1992 (29. 09. 92), 特許請求の範囲, 第4頁左上欄第1-2行 (ファミリーなし)	1-35
X	J P, 7-118596, A (ダイキン工業株式会社), 9. 5月. 1995 (09. 09. 95), 特許請求の範囲, 請求項2 & E P, 676458, A1 & US, 5608002, A	1
P	J P, 9-87457, A (三菱化学株式会社), 31. 3月. 1997 (31. 03. 97), 特許請求の範囲, 請求項1 (ファミリーなし)	34, 35



DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.6)
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 7, no. 161 (C-176), 15 July 1983 (1983-07-15) & JP 58 071977 A (ASAHI GLASS), 28 April 1983 (1983-04-28) * abstract * & DATABASE WPI Week 198325 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 55080K * abstract *	2-8, 11-20	
E	EP 0 919 576 A (DAIKIN INDUSTRIES) 2 June 1999 (1999-06-02) * page 10 - page 11; example 1; table 6 *	2-8, 11-20	TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.6)

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Claim(s) searched completely:
2-8, 21-22

Claim(s) searched incompletely:
11-20

Claim(s) not searched:
1, 9-10

Reason for the limitation of the search:

Present claims 1, 7-10 and 11-20 insofar as they relate to claim 1 relate to a compound defined by reference to a desirable characteristic or property, namely a copolymer comprising repeating units which impart water and oil repellency and repeating units which impart solubility in an film-forming auxiliary.

The claims cover all compounds having this characteristic or property, whereas the application provides support within the meaning of Article 84 EPC and/or disclosure within the meaning of Article 83 EPC for only a very limited number of such compounds. In the present case, the claims so lack support, and the application so lacks disclosure, that a meaningful search over the whole of the claimed scope is impossible. Independent of the above reasoning, the claims also lack clarity (Article 84 EPC). An attempt is made to define the compounds by reference to a result to be achieved. Again, this lack of clarity in the present case is such as to render a meaningful search over the whole of the claimed scope impossible. Consequently, the search has been carried out for those parts of the claims which appear to be clear, supported and disclosed, namely those parts relating to the compounds as mentioned in the description on pages 4 to 20, e.g. those prepared in Table 4.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT
ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO.**

EP 98 90 1015

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

06-04-2000

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 04080219 A	13-03-1992	JP 7056020 B	14-06-1995
JP 58071977 A	28-04-1983	NONE	
EP 919576 A	02-06-1999	CN 1227574 A	01-09-1999
		WO 9747667 A	18-12-1997

THIS PAGE BLANK (USPTO)
